Peter Atkins
Loretta Jones
Leroy Laverman

Principi di chimica

Quarta edizione italiana condotta sulla settima edizione americana



CHIMICA ZANICHELLI

Indice generale

Prefazione IX
Tavola periodica XVI

FONDAMENTI

- Introduzione e orientamento F1
- La chimica e la società F1
- La chimica: una scienza a tre livelli F2
- Come si fa scienza F2
- Le branche della chimica F4
- Padroneggiare la chimica F4

A Materia ed energia F5
A.1 Simboli e unità F6
A.2 Accuratezza e precisione F9
A.3 La forza F10
A.4 L'energia F11
Esercizi F15

B Elementi e atomi F16
B.1 Gli atomi F17
B.2 Il modello nucleare F18
B.3 Gli isotopi F19
B.4 L'organizzazione degli elementi F21
Esercizi F23

C I composti F24
C.1 Che cosa sono i composti? F24
C.2 Le molecole e i composti molecolari F25
C.3 Gli ioni e i composti ionici F26
Esercizi F30

D La nomenclatura dei composti F32
D.1 La denominazione dei cationi F32
D.2 La denominazione degli anioni F32
D.3 La denominazione dei composti ionici F33
IN PRATICA... D.1 Come denominare i composti ionici F34
D.4 La denominazione dei composti molecolari inorganici F35
IN PRATICA... D.2 Come denominare i composti molecolari inorganici semplici F36
D.5 Il nome di alcuni composti organici comuni F38
Esercizi F40

E Mole e massa molare F41
E.1 La mole F41
E.2 La massa molare F43
Esercizi F49

F La determinazione della formula chimica F51
F.1 La composizione percentuale in massa F51
F.2 La determinazione della formula empirica F52
F.3 La determinazione della formula molecolare F54
Esercizi F55

G Miscugli e soluzioni F57
G.1 La classificazione dei miscugli F57
G.2 Le tecniche di separazione F58
G.3 La concentrazione F59
G.4 La diluizione F62
IN PRATICA... G.1 Come calcolare il volume di soluzione madre necessario per realizzare una determinata diluizione F62
Esercizi F64

H Le equazioni chimiche F66
H.1 I simboli nelle reazioni chimiche F66
H.2 Il bilanciamento delle equazioni chimiche F68
Esercizi F70

I Le reazioni di precipitazione F72
I.1 Gli elettroliti F72
I.2 I precipitati F74
I.3 Equazioni ioniche ed equazioni ioniche nette F74
I.4 Mettiamo all'opera la precipitazione F76
Esercizi F77

J Acidi e basi F79
J.1 Gli acidi e le basi in soluzione acquosa F80
J.2 Acidi e basi forti e deboli F81
J.3 La neutralizzazione F83
Esercizi F84

K Le reazioni redox F86
K.1 L'ossidazione e la riduzione F86
K.2 I numeri di ossidazione F87
IN PRATICA... K.1 Come assegnare il numero di ossidazione F88
K.3 Agenti ossidanti e riducenti F90
K.4 Il bilanciamento delle equazioni redox semplici F92
Esercizi F93

L La stechiometria delle reazioni F95
L.1 La previsione da mole a mole F95
L.2 La previsione da massa a massa F96
IN PRATICA... L.1 Come effettuare i calcoli da massa a massa F96
L.3 L'analisi volumetrica F98
IN PRATICA... L.2 Come interpretare una titolazione F99
Esercizi F102

M I reagenti limitanti F105
M.1 La resa delle reazioni F105
M.2 I limiti di una reazione F107
IN PRATICA... M.1 Come identificare il reagente limitante F107
M.3 L'analisi per combustione F111
Esercizi F114

FOCUS 1 Gli atomi 1

CAPITOLO 1A L'osservazione degli atomi
1A.1 Il modello nucleare dell'atomo 2
1A.2 La radiazione elettromagnetica 4
1A.3 Gli spettri atomici 6
Esercizi 9

CAPITOLO 1B La teoria quantistica
1B.1 Radiazione, quanti e fotoni 11
1B.2 Il dualismo onda-particella della materia 17
1B.3 Il principio di indeterminazione 19
Esercizi 22

CAPITOLO 1C Funzioni d'onda e livelli energetici
1C.1 La funzione d'onda e la sua interpretazione 24
1C.2 La quantizzazione dell'energia 25
SCHEDA 1C.1 I nanocristalli 27
Esercizi 30

CAPITOLO 1D L'atomo di idrogeno
1D.1 I livelli energetici 31
1D.2 Gli orbitali atomici 32
1D.3 Numeri quantici, gusci e sottogusci 34
1D.4 La forma degli orbitali 36
1D.5 Lo spin elettronico 40
1D.6 La struttura elettronica dell'idrogeno 40
SCHEDA 1D.1 Come facciamo a sapere... che l'elettrone possiede uno spin? 41
Esercizi 42

CAPITOLO 1E Gli atomi multielettronici
1E.1 L'energia degli orbitali 44
1E.2 Il principio di Aufbau 46
IN PRATICA... 1E.1 Come prevedere la configurazione elettronica dello stato fondamentale degli atomi 50
Esercizi 51

CAPITOLO 1F La periodicità
1F.1 La struttura generale della tavola periodica 53
1F.2 Il raggio atomico 55
1F.3 Il raggio ionico 57
1F.4 L'energia di ionizzazione 59
1F.5 L'affinità elettronica 61
1F.6 L'effetto della coppia inerte 63
1F.7 Le relazioni diagonali 63
1F.8 Le proprietà generali degli elementi 63
Esercizi 66
FOCUS 1 Esempio integrato online 67
FOCUS 1 Esercizi 67

FOCUS 2 Le molecole 71

CAPITOLO 2A I legami ionici
2A.1 Gli ioni formati dagli elementi 72
2A.2 I simboli di Lewis 74
2A.3 Aspetti energetici della formazione dei legami ionici 75
2A.4 Le interazioni tra ioni 76
Esercizi 80

CAPITOLO 2B I legami covalenti
2B.1 Le strutture di Lewis 82
IN PRATICA... 2B.1 Come scrivere la struttura di Lewis delle specie poliatomiche 84
2B.2 La risonanza 87
2B.3 La carica formale 90
IN PRATICA... 2B.2 Come utilizzare la carica formale per stabilire qual è la struttura di Lewis più probabile 90
Esercizi 92

CAPITOLO 2C Le eccezioni alla regola dell'ottetto
2C.1 Radicali e biradicali 94
SCHEDA 2C.1 Che cosa ha a che fare questo con... la sopravvivenza? L'autoconservazione chimica 95
2C.2 I gusci di valenza espansi 95
2C.3 Ottetti incompleti 98
Esercizi 99

CAPITOLO 2D Le proprietà dei legami
2D.1 Correggiamo il modello covalente: l'elettronegatività 101
2D.2 Correggiamo il modello ionico: la polarizzabilità 103
2D.3 La forza dei legami 104
2D.4 La lunghezza dei legami 106
Esercizi 108

CAPITOLO 2E Il modello VSEPR
2E.1 Il modello VSEPR elementare 110
SCHEDA 2E.1 Le frontiere della chimica I farmaci scoperti e i farmaci progettati 111
2E.2 Molecole che presentano coppie solitarie sull'atomo centrale 115
IN PRATICA... 2E.1 Come applicare il modello VSEPR 118
2E.3 Le molecole polari 120
Esercizi 123

CAPITOLO 2F La teoria del legame di valenza
2F.1 I legami sigma e pi greco 125
2F.2 La promozione elettronica e l'ibridizzazione degli orbitali 127
2F.3 Altri tipi di ibridizzazioni comuni 129
2F.4 Le caratteristiche dei legami multipli 132
Esercizi 135

CAPITOLO 2G La teoria degli orbitali molecolari
2G.1 Gli orbitali molecolari 137
2G.2 La configurazione elettronica delle molecole biatomiche 138
SCHEDA 2G.1 Come facciamo a sapere... qual è l'energia degli orbitali molecolari? 140
IN PRATICA... 2G.1 Come determinare la configurazione elettronica e l'ordine di legame di una specie biatomica omonucleare 141
SCHEDA 2G.2 Come facciamo a sapere... che gli elettroni non sono appaiati? 143
2G.3 Il legame nelle molecole biatomiche eteronucleari 144
2G.4 Gli orbitali nelle molecole poliatomiche 146
Esercizi 148
FOCUS 2 Esempio integrato online 149
FOCUS 2 Esercizi 149

FOCUS 3 Gli stati della materia 155

CAPITOLO 3A La natura dei gas
3A.1 L'osservazione dei gas 157
3A.2 La pressione 158
3A.3 Le unità di misura alternative della pressione 160
Esercizi 161

CAPITOLO 3B Le leggi dei gas
3B.1 Le osservazioni sperimentali 163
3B.2 Le applicazioni della legge dei gas ideali 166
3B.3 Il volume molare e la densità dei gas 169
Esercizi 171

CAPITOLO 3C Miscugli gassosi e reazioni
3C.1 I miscugli gassosi 174
3C.2 La stechiometria delle reazioni tra gas 177
Esercizi 180

CAPITOLO 3D Il moto molecolare
3D.1 Diffusione ed effusione 182
3D.2 Il modello cinetico dei gas 184
3D.3 La distribuzione di Maxwell delle velocità 188
SCHEDA 3D.1 Come facciamo a sapere... qual è la distribuzione delle velocità molecolari? 188
Esercizi 190

CAPITOLO 3E I gas reali
3E.1 Le deviazioni dal comportamento ideale 192
3E.2 Le equazioni di stato dei gas reali 193
3E.3 La liquefazione dei gas 195
Esercizi 197

CAPITOLO 3F Le forze intermolecolari
3F.1 Le origini delle forze intermolecolari 198
3F.2 Le forze ione-dipolo 199
3F.3 Le forze dipolo-dipolo 200
3F.4 Le forze di London 202
3F.5 Il legame a idrogeno 205
3F.6 Le repulsioni 206
Esercizi 207

CAPITOLO 3G La struttura dei liquidi
3G.1 L'ordine nei liquidi 209
3G.2 Viscosità e tensione superficiale 209
3G.3 I cristalli liquidi 211
3G.4 I liquidi ionici 213
Esercizi 214

CAPITOLO 3H I solidi
3H.1 La classificazione dei solidi 215
SCHEDA 3H.1 Come facciamo a sapere… qual è l'aspetto di una superficie? 216
3H.2 I solidi molecolari 218
3H.3 I solidi reticolari 218
3H.4 I solidi metallici 220
3H.5 Le celle elementari 223
3H.6 I solidi ionici 227
Esercizi 230

CAPITOLO 3I I materiali inorganici
3I.1 Le leghe 233
3I.2 I silicati 235
3I.3 Il carbonato di calcio 236
3I.4 Il cemento e il calcestruzzo 237
Esercizi 239

CAPITOLO 3J I materiali per le nuove tecnologie
3J.1 La conduzione dell'elettricità nei solidi 240
3J.2 I semiconduttori 242
3J.3 I superconduttori 243
3J.4 I materiali luminescenti 244
3J.5 I materiali magnetici 245
3J.6 I nanomateriali 246
3J.7 I nanotubi 247
Esercizi 249
FOCUS 3 Esempio integrato online 250
FOCUS 3 Esercizi 250
INTERLUDIO Le ceramiche e i vetri 257

FOCUS 4 La termodinamica 259

CAPITOLO 4A Lavoro e calore
4A.1 I sistemi e l'ambiente 261
4A.2 Il lavoro 262
4A.3 Il lavoro di espansione 263
4A.4 Il calore 268
4A.5 La misura del calore 269
Esercizi 274

CAPITOLO 4B L'energia interna
4B.1 La prima legge 275
4B.2 Le funzioni di stato 276
4B.3 Interludio molecolare 279
Esercizi 281

CAPITOLO 4C L'entalpia
4C.1 Il trasferimento del calore a pressione costante 283
4C.2 La capacità termica a volume o a pressione costante 284
4C.3 L'origine molecolare della capacità termica dei gas 285
4C.4 L'entalpia dei cambiamenti fisici 288
4C.5 Le curve di riscaldamento 290
SCHEDA 4C.1 Come facciamo a sapere… la forma della curva di riscaldamento? 290
Esercizi 293

CAPITOLO 4D La termochimica
4D.1 L'entalpia di reazione 294
4D.2 La relazione tra ΔH e ΔU 295
4D.3 L'entalpia standard di reazione 297
SCHEDA 4D.1 Che cosa ha a che fare questo con… l'ambiente I combustibili alternativi 298
4D.4 La combinazione delle entalpie di reazione: la legge di Hess 301
IN PRATICA… 4D.1 Come utilizzare la legge di Hess 302
4D.5 L'entalpia standard di formazione 303
4D.6 La variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura 307
Esercizi 309

CAPITOLO 4E I diversi contributi all'entalpia
4E.1 La formazione degli ioni 311
4E.2 Il ciclo di Born-Haber 311
4E.3 L'entalpia di legame 313
Esercizi 316

CAPITOLO 4F L'entropia
4F.1 Le trasformazioni spontanee 317
4F.2 Entropia e disordine 318
4F.3 Entropia e volume 319
4F.4 Entropia e temperatura 321
4F.5 Entropia e stato fisico 324
Esercizi 328

CAPITOLO 4G L'interpretazione molecolare dell'entropia
4G.1 La formula di Boltzmann 330
4G.2 L'equivalenza tra entropia statistica ed entropia termodinamica 333
Esercizi 335

CAPITOLO 4H Le entropie assolute
4H.1 L'entropia standard molare 336
SCHEDA 4H.1 Le frontiere della chimica La ricerca dello zero assoluto 337
4H.2 L'entropia standard di reazione 340
Esercizi 341

CAPITOLO 4I I cambiamenti di entropia globali
4I.1 L'ambiente 343
4I.2 La variazione complessiva dell'entropia 345
4I.3 L'equilibrio 349
Esercizi 350

CAPITOLO 4J L'energia libera di Gibbs
4J.1 Concentriamoci sul sistema 352
4J.2 L'energia libera di reazione 355
4J.3 L'energia libera e il lavoro non espansivo 358
4J.4 L'effetto della temperatura 360
Esercizi 362
FOCUS 4 Esempio integrato online 364
FOCUS 4 Esercizi 364
INTERLUDIO Energia libera e vita 370

FOCUS 5 L'equilibrio 371

CAPITOLO 5A La pressione di vapore
5A.1 L'origine della pressione di vapore 373
5A.2 Volatilità e forze intermolecolari 374
5A.3 La variazione della pressione di vapore con la temperatura 375
5A.4 L'ebollizione 378
Esercizi 380

CAPITOLO 5B Gli equilibri di fase nei sistemi a un solo componente
5B.1 I diagrammi di stato a un solo componente 381
5B.2 Le proprietà critiche 385
Esercizi 386

CAPITOLO 5C Gli equilibri di fase nei sistemi a due componenti
5C.1 La pressione di vapore dei miscugli 388
5C.2 I miscugli liquidi binari 391
5C.3 La distillazione 393

5C.4 Gli azeotropi 394
Esercizi 396

CAPITOLO 5D La solubilità
5D.1 I limiti della solubilità 398
5D.2 La regola del «simile scioglie simile» 399
5D.3 Pressione e solubilità dei gas 401
5D.4 La temperatura e la solubilità 402
5D.5 La termodinamica della dissoluzione 402
5D.6 I colloidi 405
Esercizi 407

CAPITOLO 5E La molalità
IN PRATICA... 5E.1 Come si utilizza la molalità 410
Esercizi 413

CAPITOLO 5F Le proprietà colligative
5F.1 Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico 414
5F.2 L'osmosi 416
SCHEDA 5F.1 Le frontiere della chimica
La somministrazione guidata dei farmaci 418
IN PRATICA... 5F.1 Come impiegare le proprietà colligative per la determinazione della massa molare 420
Esercizi 423

CAPITOLO 5G L'equilibrio chimico
5G.1 La reversibilità delle reazioni 424
5G.2 L'equilibrio e la legge dell'azione di massa 426
5G.3 L'origine delle costanti di equilibrio 429
5G.4 La descrizione termodinamica dell'equilibrio 431
Esercizi 435

CAPITOLO 5H Forme alternative della costante di equilibrio
5H.1 Multipli dell'equazione chimica 437
5H.2 Equazioni composite 438
5H.3 La costante di equilibrio in funzione della concentrazione molare dei gas 438
Esercizi 441

CAPITOLO 5I Calcoli relativi agli equilibri
5I.1 Il grado di avanzamento della reazione 442
5I.2 Il verso di svolgimento della reazione 443
5I.3 Calcoli con le costanti di equilibrio 445
IN PRATICA... 5I.1 Come costruire e utilizzare una tabella di equilibrio 446
Esercizi 450

CAPITOLO 5J La risposta dei sistemi all'equilibrio alla variazione delle condizioni
5J.1 L'aggiunta e la sottrazione di reagenti 453
5J.2 La compressione della miscela di reazione 457
5J.3 La temperatura e l'equilibrio 458
Esercizi 462
FOCUS 5 Esempio integrato online 464
FOCUS 5 Esercizi 464
INTERLUDIO L'omeostasi 470

FOCUS 6 Le reazioni 471

CAPITOLO 6A La natura degli acidi e delle basi
6A.1 Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry 473
6A.2 Gli acidi e le basi di Lewis 476
6A.3 Ossidi acidi, basici e anfoteri 478
6A.4 Lo scambio di protoni tra molecole di acqua 479
Esercizi 482

CAPITOLO 6B La scala del pH
6B.1 L'interpretazione del pH 484
6B.2 Il pOH delle soluzioni 486
Esercizi 488

CAPITOLO 6C Gli acidi e le basi deboli
6C.1 Le costanti di acidità e di basicità 489
6C.2 L'altalena coniugata 492
6C.3 La struttura molecolare e la forza acida 494
6C.4 La forza degli ossiacidi e degli acidi carbossilici 496
Esercizi 499

CAPITOLO 6D Il pH delle soluzioni acquose
6D.1 Le soluzioni di acidi deboli 501
IN PRATICA... 6D.1 Come calcolare il pH della soluzione di un acido debole 502
6D.2 Le soluzioni di basi deboli 504
IN PRATICA... 6D.2 Come calcolare il pH della soluzione di una base debole 505
6D.3 Il pH di soluzioni saline 506
Esercizi 511

CAPITOLO 6E Gli acidi e le basi poliprotici
6E.1 Il pH di una soluzione di acido poliprotico 513
6E.2 Le soluzioni di sali degli acidi poliprotici 514
6E.3 La concentrazione delle specie solute 516
IN PRATICA... 6E.1 Come calcolare la concentrazione di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico 516
6E.4 La composizione e il pH 519
SCHEDA 6E.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente? Le piogge acide e il patrimonio genetico 520
Esercizi 523

CAPITOLO 6F L'autoprotolisi e il pH
6F.1 Le soluzioni molto diluite di acidi e di basi forti 524
6F.2 Le soluzioni molto diluite di acidi deboli 526
Esercizi 528

CAPITOLO 6G I tamponi
6G.1 L'azione tampone 530
6G.2 La costruzione di un tampone 531
6G.3 La capacità tamponante 537
SCHEDA 6G.1 Che cosa ha a che fare questo con... la sopravvivenza? I tamponi fisiologici 538
Esercizi 539

CAPITOLO 6H Le titolazioni acido-base
6H.1 Le titolazioni acido forte-base forte 541
IN PRATICA... 6H.1 Come calcolare il pH durante la titolazione acido forte-base forte 542
6H.2 Le titolazioni acido forte-base debole e acido debole-base forte 544
IN PRATICA... 6H.2 Come calcolare il pH durante la titolazione di un acido debole o di una base debole 547
6H.3 Gli indicatori acido-base 549
6H.4 La stechiometria delle titolazioni degli acidi poliprotici 551
Esercizi 554

CAPITOLO 6I Gli equilibri di solubilità
6I.1 Il prodotto di solubilità 557
6I.2 L'effetto dello ione in comune 559
6I.3 La formazione di ioni complessi 561
Esercizi 563

CAPITOLO 6J La precipitazione
6J.1 Prevedere la precipitazione 564
6J.2 La precipitazione selettiva 565
6J.3 La dissoluzione dei precipitati 567
6J.4 L'analisi qualitativa 568
Esercizi 570

CAPITOLO 6K La rappresentazione delle reazioni redox
6K.1 Le semireazioni 571
6K.2 Il bilanciamento delle equazioni redox 572
IN PRATICA... 6K.1 Come bilanciare le equazioni redox complicate 572
Esercizi 578

CAPITOLO 6L Le celle galvaniche
6L.1 La struttura delle celle galvaniche 579
6L.2 Il potenziale di cella e l'energia libera di reazione 581
6L.3 La notazione delle celle 584
IN PRATICA... 6L.1 Come formulare la reazione di cella corrispondente a un certo diagramma di cella 586
Esercizi 588

CAPITOLO 6M I potenziali standard
6M.1 La definizione di potenziale standard 589
6M.2 La serie elettrochimica 594
Esercizi 595

CAPITOLO 6N Le applicazioni dei potenziali standard
6N.1 I potenziali standard e le costanti di equilibrio 596
IN PRATICA... 6N.1 Come calcolare le costanti di equilibrio dai dati elettrochimici 596
6N.2 L'equazione di Nernst 598
6N.3 Gli elettrodi ione-selettivi 601
6N.4 La corrosione 602
Esercizi 605

CAPITOLO 6O L'elettrolisi 607
6O.1 Le celle elettrolitiche 607
6O.2 I prodotti dell'elettrolisi 609
IN PRATICA... 6O.1 Come prevedere il risultato dell'elettrolisi 610
6O.3 Le applicazioni dell'elettrolisi 612
Esercizi 613
FOCUS 6 Esempio integrato online 614
FOCUS 6 Esercizi 614
INTERLUDIO Le celle di impiego pratico 620

FOCUS 7 La cinetica 623

CAPITOLO 7A La velocità di reazione
7A.1 La concentrazione e la velocità di reazione 625
SCHEDA 7A.1 Come facciamo a sapere... che cosa accade agli atomi durante la reazione? 628
7A.2 La velocità istantanea di reazione 628
7A.3 Le leggi cinetiche e l'ordine di reazione 629
Esercizi 635

CAPITOLO 7B Le leggi cinetiche integrate
7B.1 Le leggi cinetiche integrate del primo ordine 638
7B.2 Il tempo di dimezzamento delle reazioni del primo ordine 642
7B.3 Le leggi cinetiche integrate del secondo ordine 645
Esercizi 647

CAPITOLO 7C I meccanismi di reazione
7C.1 Le reazioni elementari 649
7C.2 Le leggi cinetiche delle reazioni elementari 650
7C.3 Combinare le leggi cinetiche elementari 652
7C.4 Velocità ed equilibrio 655
7C.5 Le reazioni a catena 656
Esercizi 658

CAPITOLO 7D I modelli di reazione
7D.1 L'effetto della temperatura 660
7D.2 La teoria degli urti 663
SCHEDA 7D.1 Come facciamo a sapere... che cosa succede durante l'urto tra le molecole? 666
7D.3 La teoria dello stato di transizione 667
Esercizi 669

CAPITOLO 7E La catalisi 670
7E.1 Come funzionano i catalizzatori 670
SCHEDA 7E.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente La protezione dello strato di ozono 671
7E.2 I catalizzatori industriali 674
7E.3 I catalizzatori viventi: gli enzimi 675
Esercizi 677
FOCUS 7 Esempio integrato online 679
FOCUS 7 Esercizi 679

FOCUS 8 Gli elementi dei gruppi principali 683

CAPITOLO 8A Il carattere periodico
8A.1 Le proprietà atomiche 685
8A.2 L'andamento di legame 686
8A.3 L'andamento di idruri e ossidi 687
Esercizi 689

CAPITOLO 8B L'idrogeno
8B.1 L'elemento 690
SCHEDA 8B.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente L'effetto serra 691
8B.2 I composti dell'idrogeno 693
Esercizi 694

CAPITOLO 8C Il gruppo 1: i metalli alcalini
8C.1 Gli elementi del gruppo 1 695
8C.2 I composti di litio, sodio e potassio 697
Esercizi 699

CAPITOLO 8D Il gruppo 2: i metalli alcalino-terrosi
8D.1 Gli elementi del gruppo 2 700
8D.2 I composti di berillio, magnesio e calcio 702
Esercizi 704

CAPITOLO 8E Il gruppo 13: la famiglia del boro
8E.1 Gli elementi del gruppo 13 705
8E.2 Ossidi, alogenuri e nitruri del gruppo 13 707
8E.3 Borani, boroidruri e boruri 709
Esercizi 710

CAPITOLO 8F Il gruppo 14: la famiglia del carbonio
8F.1 Gli elementi del gruppo 14 711
SCHEDA 8F.1 Le frontiere della chimica I materiali autoassemblanti 713
8F.2 Ossidi del carbonio e del silicio 715
8F.3 Altri importanti composti del gruppo 14 717
Esercizi 718

CAPITOLO 8G Il gruppo 15: la famiglia dell'azoto
8G.1 Gli elementi del gruppo 15 719
8G.2 Composti con l'idrogeno e gli alogeni 721
8G.3 Ossidi e ossiacidi dell'azoto 723
8G.4 Ossidi e ossiacidi del fosforo 725
Esercizi 726

CAPITOLO 8H Il gruppo 16: la famiglia dell'ossigeno
8H.1 Gli elementi del gruppo 16 728
8H.2 I composti con l'idrogeno 731
8H.3 Ossidi e ossiacidi dello zolfo 733
Esercizi 735

CAPITOLO 8I **Il gruppo 17: gli alogeni**
8I.1 Gli elementi del gruppo 17 737
8I.2 I composti degli alogeni 739
Esercizi 742

CAPITOLO 8J **Il gruppo 18: i gas nobili**
8J.1 Gli elementi del gruppo 18 743
8J.2 I composti dei gas nobili 744
Esercizi 745
FOCUS 8 Esempio integrato online 746
FOCUS 8 Esercizi 746

FOCUS 9 **Gli elementi del blocco *d*** 749

CAPITOLO 9A **Andamenti periodici degli elementi del blocco *d***
9A.1 L'andamento delle proprietà fisiche 750
9A.2 L'andamento delle proprietà chimiche 752
Esercizi 754

CAPITOLO 9B **Alcuni elementi del blocco *d* in rassegna**
9B.1 Dallo scandio al nichel 755
9B.2 I gruppi 11 e 12 761
Esercizi 764

CAPITOLO 9C **I composti di coordinazione**
SCHEDA 9C.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza? Perché dobbiamo mangiare i metalli del blocco *d*? 765
9C.1 I complessi di coordinazione 766
IN PRATICA… 9C.1 La nomenclatura dei complessi dei metalli del blocco *d* e dei composti di coordinazione 768
9C.2 La forma dei complessi 770
9C.3 Gli isomeri 772
SCHEDA 9C.2 Come facciamo a sapere… se una sostanza è otticamente attiva? 774
Esercizi 776

CAPITOLO 9D **La struttura elettronica dei complessi dei metalli del blocco *d***
9D.1 La teoria del campo cristallino 778
9D.2 La serie spettrochimica 780
9D.3 Il colore dei complessi 783
9D.4 Le proprietà magnetiche dei complessi 785
9D.5 La teoria del campo dei ligandi 787
Esercizi 789
FOCUS 9 Esempio integrato online 791
FOCUS 9 Esercizi 791

FOCUS 10 **La chimica nucleare** 795

CAPITOLO 10A **Il decadimento radioattivo**
10A.1 Le prove del decadimento radioattivo spontaneo 796
10A.2 Le reazioni nucleari 798
10A.3 L'andamento della stabilità nucleare 800
10A.4 La previsione del tipo di decadimento nucleare 802
10A.5 La nucleosintesi 803
SCHEDA 10A.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza La medicina nucleare 804
Esercizi 806

CAPITOLO 10B **La radioattività**
10B.1 Gli effetti biologici della radiazione 808
10B.2 La misura della velocità del decadimento nucleare 809
SCHEDA 10B.1 Come facciamo a sapere… quando è radioattivo un materiale? 810
10B.3 Gli impieghi dei radioisotopi 813
Esercizi 814

CAPITOLO 10C **L'energia nucleare**
10C.1 Le trasformazioni massa-energia 816
10C.2 La produzione dell'energia nucleare 818
10C.3 La chimica dell'energia nucleare 821
Esercizi 822
FOCUS 10 Esempio integrato online 823
FOCUS 10 Esercizi 823

FOCUS 11 **La chimica organica** 825

CAPITOLO 11A **Le strutture degli idrocarburi alifatici**
11A.1 I tipi di idrocarburi alifatici 826
IN PRATICA… 11A.1 La nomenclatura degli idrocarburi alifatici 828
11A.2 Gli isomeri 831
11A.3 Le proprietà fisiche degli alcani e degli alcheni 835
Esercizi 836

CAPITOLO 11B **Le reazioni degli idrocarburi alifatici**
11B.1 Le reazioni di sostituzione degli alcani 838
11B.2 Sintesi degli alcani e degli alcheni 839
11B.3 L'addizione elettrofila 839
Esercizi 841

CAPITOLO 11C **Gli idrocarburi aromatici**
11C.1 La nomenclatura 842
11C.2 La sostituzione elettrofila 843
Esercizi 846

CAPITOLO 11D **I gruppi funzionali comuni**
11D.1 Gli aloalcani 848
11D.2 Gli alcoli 849
11D.3 Gli eteri 850
11D.4 I fenoli 850
11D.5 Le aldeidi e i chetoni 851
11D.6 Gli acidi carbossilici 852
11D.7 Gli esteri 852
11D.8 Le ammine, gli amminoacidi e le ammidi 853
IN PRATICA… 11D.1 Come denominare i composti semplici in possesso di gruppi funzionali 855
Esercizi 857

CAPITOLO 11E **Polimeri e macromolecole biologiche**
11E.1 La polimerizzazione per addizione 859
11E.2 La polimerizzazione per condensazione 861
11E.3 I copolimeri e i materiali compositi 864
11E.4 Le proprietà fisiche dei polimeri 865
SCHEDA 11E.1 Le frontiere della chimica I polimeri conduttori 867
11E.5 Le proteine 868
11E.6 I carboidrati 871
11E.7 Gli acidi nucleici 872
Esercizi 874
FOCUS 11 Esempio integrato online 876
FOCUS 11 Esercizi 876
INTERLUDIO **I combustibili** 881

Indice analitico 882
I prefissi SI 892
Costanti fondamentali 892
Relazioni tra unità 892

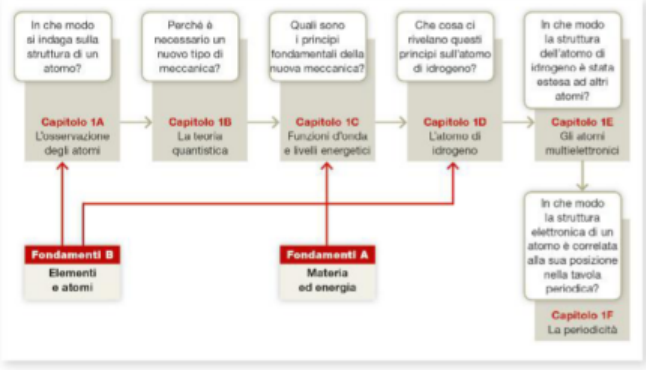
Prefazione

L'obiettivo principale di questo libro è stimolare gli studenti a pensare in maniera critica e a porsi delle domande, fornendo al tempo stesso una solida conoscenza e una profonda comprensione dei principi della chimica. Pensiamo che gli strumenti offerti per imparare a ragionare, a porsi domande e ad affrontare i problemi possano essere utili agli studenti di qualsiasi livello. Nel testo mostriamo come si fa a costruire un modello teorico, a perfezionarlo sulla base dei risultati sperimentali e a esprimerlo quantitativamente. Pertanto, la quarta edizione italiana di *Principi di chimica* mira a fornire una solida conoscenza della disciplina, offrendo, nel contempo, un'ampia gamma di strumenti didattici.

• Una nuova organizzazione generale

In questa edizione abbiamo introdotto una nuova organizzazione del testo. I contenuti sono suddivisi in 85 *Capitoli* raggruppati in 11 temi chiamati *Focus*. In questo modo ci proponiamo un duplice obiettivo: fornire flessibilità e facilità di fruizione sia allo studente sia al docente. Alcuni docenti potrebbero voler organizzare il corso in modo diverso da quello in cui è strutturato il libro. Sebbene il contenuto segua un approccio che inizia dagli atomi, la divisione in capitoli permette al docente sia di adattare il testo alla durata del corso, escludendo determinati capitoli, sia di scegliere il percorso più appropriato per raggiungere obiettivi di insegnamento e apprendimento personalizzati. Abbiamo accuratamente evitato di usare un linguaggio che inducesse a seguire lo stesso ordine di lettura con cui i capitoli sono disposti nel libro. Inoltre, per lo studente dovrebbe essere semplice studiare e ripassare i capitoli, visto che ognuno di essi è diviso in brevi paragrafi. Dato che i *Focus* sono riferiti a grandi temi e possono pertanto avere un'estensione molto diversa, nella stesura dei programmi da parte dei docenti si suggerisce di riferirsi ai singoli *Capitoli* piuttosto che ai *Focus*.

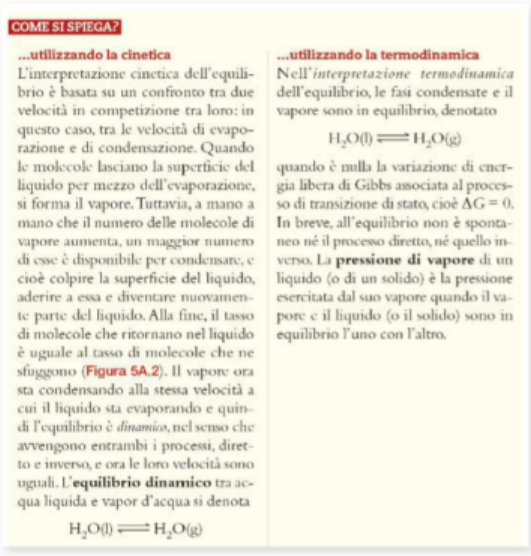
Ogni *Focus* inizia con una breve presentazione dell'argomento principale e del contenuto dei vari capitoli, evidenziando il filo conduttore che li unisce. Questa relazione è visualizzata da una **mappa concettuale** in apertura di ogni *Focus*. In tal modo abbiamo cercato di trasmettere la struttura concettuale dell'argomento, lasciando al tempo stesso libertà nella scelta dell'ordine di presentazione dei singoli concetti.



Il nostro obiettivo di fondo è quello di aiutare gli studenti a padroneggiare il contenuto del corso. Perciò, ogni *Capitolo* si apre con due domande frequenti tra gli studenti: **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** e **Che cosa dobbiamo già sapere?** La risposta alla seconda domanda indica gli argomenti che pensiamo debbano essere studiati prima di affrontare il capitolo in questione. Abbiamo seguito i consigli dei nostri revisori, basati sulla loro esperienza, assicurandoci che la nuova organizzazione fosse in grado di guidare e supportare do-

● **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** Il legame ionico è uno dei tipi principali di legame tra gli atomi. La comprensione del modo in cui si formano i legami tra ioni permette di prevedere le formule dei composti ionici e di determinare la forza dei legami tra ioni.

● **Che cosa dobbiamo già sapere?** In questo capitolo presupponiamo che si conoscano già la configurazione degli atomi multielettronici (Capitolo 1E), il concetto di energia potenziale e la natura dell'interazione elettrostatica (coulombiana) tra cariche (*Fondamenti* A). Ci devono essere familiari il raggio ionico, l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica degli elementi (Capitolo 1F).



COME SI SPIEGA?

...utilizzando la cinetica

L'interpretazione cinetica dell'equilibrio è basata su un confronto tra due velocità in competizione tra loro: in questo caso, tra le velocità di evaporazione e di condensazione. Quando le molecole lasciano la superficie del liquido per mezzo dell'evaporazione, si forma il vapore. Tuttavia, a mano a mano che il numero delle molecole di vapore aumenta, un maggior numero di esse è disponibile per condensare, e cioè colpire la superficie del liquido, aderire a essa e diventare nuovamente parte del liquido. Alla fine, il tasso di molecole che ritornano nel liquido è uguale al tasso di molecole che ne sfuggono (Figura 5A.2). Il vapore ora sta condensando alla stessa velocità a cui il liquido sta evaporando e quindi l'equilibrio è *dinamico*, nel senso che avvengono entrambi i processi, diretto e inverso, e ora le loro velocità sono uguali. L'**equilibrio dinamico** tra acqua liquida e vapor d'acqua si denota

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

...utilizzando la termodinamica

Nell'*interpretazione termodinamica* dell'equilibrio, le fasi condensate e il vapore sono in equilibrio, denotato

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

quando è nulla la variazione di energia libera di Gibbs associata al processo di transizione di stato, cioè $\Delta G = 0$. In breve, all'equilibrio non è spontaneo né il processo diretto, né quello inverso. La **pressione di vapore** di un liquido (o di un solido) è la pressione esercitata dal suo vapore quando il vapore e il liquido (o il solido) sono in equilibrio l'uno con l'altro.

centi e studenti nel percorso di studio che sceglieranno, fornendo così una migliore esperienza di studio. Anche le mappe concettuali sono state concepite per favorire l'apprendimento, mostrando le connessioni tra gli argomenti trattati e come ogni capitolo scaturisca da una domanda.

Un'altra novità di questa edizione, in particolare del Focus 5, è costituita da una rubrica, **«Come si spiega?»**, in cui si confronta in due colonne affiancate il punto di vista cinetico delle derivazioni con quello termodinamico. Questa innovazione permetterà ai docenti di affrontare l'equilibrio dai due punti di vista, scegliendo se includerne uno solo, o entrambi, nelle loro spiegazioni.

Infine, le *Tecniche principali* sono raggruppate e inserite nel sito web del libro (in inglese), in modo da essere facilmente consultabili in laboratorio o in classe.

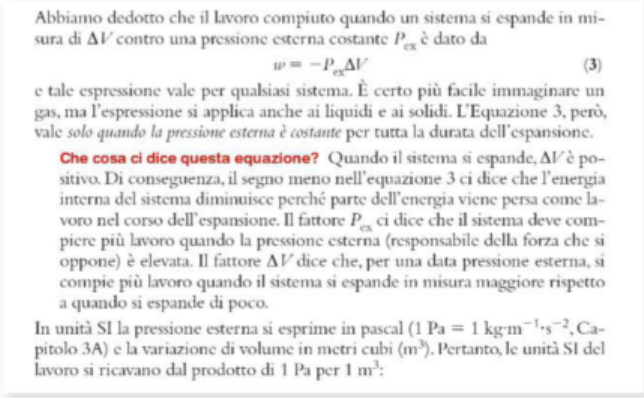
• Ripasso dei concetti fondamentali

Le sezioni dei *Fondamenti* forniscono una rassegna dei concetti fondamentali della chimica. Possono essere usate sia come materiale di sostegno, per ripassare le basi man mano che si procede nello studio, sia come anteprima degli argomenti che saranno affrontati e approfonditi nei Focus.

Per rendere le sezioni dei *Fondamenti* più complete dal punto di vista didattico, continuiamo ad affiancarle all'*Esame diagnostico dei fondamenti* (in inglese), disponibile nel sito web del libro e riservato ai soli docenti. Questo esame permette di individuare ciò che gli studenti hanno già appreso e le aree in cui hanno bisogno di maggiore sostegno. Il test di ogni sezione comprende da 5 a 10 problemi, dai quali i docenti possono attingere per assegnare i compiti da svolgere. L'esame diagnostico è stato ideato da Cynthia LaBrake (Università del Texas, Austin).

• Una trattazione matematica innovativa

- **Che cosa ci dice questa equazione?** aiuta gli studenti a interpretare un'equazione in termini chimici e fisici. Uno degli obiettivi di questa rubrica è mostrare come la matematica sia un linguaggio capace di esprimere gli aspetti quantitativi della realtà.



Abbiamo dedotto che il lavoro compiuto quando un sistema si espande in misura di ΔV contro una pressione esterna costante P_{ex} è dato da

$$w = -P_{ex}\Delta V \qquad (3)$$

e tale espressione vale per qualsiasi sistema. È certo più facile immaginare un gas, ma l'espressione si applica anche ai liquidi e ai solidi. L'Equazione 3, però, vale *solo quando la pressione esterna è costante* per tutta la durata dell'espansione.

Che cosa ci dice questa equazione? Quando il sistema si espande, ΔV è positivo. Di conseguenza, il segno meno nell'equazione 3 ci dice che l'energia interna del sistema diminuisce perché parte dell'energia viene persa come lavoro nel corso dell'espansione. Il fattore P_{ex} ci dice che il sistema deve compiere più lavoro quando la pressione esterna (responsabile della forza che si oppone) è elevata. Il fattore ΔV dice che, per una data pressione esterna, si compie più lavoro quando il sistema si espande in misura maggiore rispetto a quando si espande di poco.

In unità SI la pressione esterna si esprime in pascal (1 Pa = 1 kg·m^{-1}·s^{-2}, Capitolo 3A) e la variazione di volume in metri cubi (m^3). Pertanto, le unità SI del lavoro si ricavano dal prodotto di 1 Pa per 1 m^3:

- **Come si fa?** Il testo di questa rubrica è concepito in modo tale che la derivazione matematica delle equazioni rimanga indipendente dal resto del testo, rendendo più facile ai docenti il compito di decidere se assegnare o meno questo materiale. Tale struttura ha anche l'obiettivo di far capire agli studenti l'importanza della matematica, mostrando come da essa dipenda il progresso della società moderna. Tutti i calcoli contenuti nel libro sono in queste rubriche, che possono essere facilmente saltate qualora lo si ritenesse opportuno. Viceversa, se i docenti pensano che i loro studenti siano in grado di affrontarle e ritengono sia importante far comprendere loro quanto potenti siano gli strumenti matematici una volta padroneggiati, le derivazioni contenute in queste rubriche rappresentano un incoraggiamento ad approfondire lo studio. Al termine di ogni Focus sono proposti alcuni esercizi che richiedono l'uso del calcolo differenziale e sono contrassegnati dall'icona indicata a lato. Nel sito web del libro sono riportati alcuni *Approfondimenti* (in inglese), basati su strumenti matematici che riteniamo troppo complessi per questo livello di trattazione, ma che costituiscono pur sempre un'utile risorsa.

COME SI FA?

Per calcolare la frazione del volume totale occupata dalle sfere consideriamo una struttura ccp. Dapprima si osserva il modo in cui gli atomi, rappresentati in forma di sfere, si dispongono per formare il cubo. Nella **Figura 3H.18**, si vede che ai vertici del cubo si trovano otto sfere, ma solo 1/8 di ciascuna sfera si proietta all'interno del cubo, per cui le sfere ai vertici nel loro insieme contribuiscono al volume del cubo per $8 \times 1/8 = 1$ sfera. Su ciascuna delle sei facce è presente mezza sfera, per cui le sfere sulle facce contribuiscono per $6 \times 1/2 = 3$ sfere. Complessivamente, quindi, all'interno del cubo vi sono quattro sfere. La lunghezza della diagonale della faccia del cubo illustrata nella Figura 3H.18 è $4r$, con r uguale al raggio della sfera. Ciascuna delle due sfere ai vertici contribuisce per r e la sfera al centro della faccia per $2r$. Secondo il teorema di Pitagora la lunghezza del lato della faccia, a, è correlata con la diagonale da $a^2 + a^2 = (4r)^2$, vale a dire $2a^2 = 16r^2$, perciò $a = 8^{1/2}r$. Il volume del cubo sarà pertanto $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Il volume di ogni sfera è $4/3\pi r^3$, per cui il volume totale delle sfere interne al cubo vale $4 \times 4/3\pi r^3 = 16/3\pi r^3$. Il rapporto tra il volume occupato e il volume totale del cubo sarà pertanto

$$\frac{\text{Volume totale delle sfere}}{\text{Volume totale del cubo}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0{,}74\ldots$$

- Le **annotazioni di equazione** aiutano gli studenti a interpretare un'equazione osservando il collegamento tra simboli e valori numerici. Riteniamo le unità di misura una componente fondamentale del lessico che lo studente deve padroneggiare, non solo perché fa parte del linguaggio internazionale della chimica ma anche perché favorisce un approccio sistematico ai calcoli. Le annotazioni vengono usate anche per spiegare la conversione delle unità di misura nei casi più complessi o meno familiari.

$$w = -\overbrace{(0{,}100\ \text{mol})}^{n} \times \overbrace{(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})}^{R} \times \overbrace{(298\ \text{K})}^{T} \times \ln \overbrace{\frac{2{,}00\ \text{L}}{1{,}00\ \text{L}}}^{V_2/V_1} = -172\ \text{J}$$

- **Una maggiore attenzione alla risoluzione dei problemi**
- **È utile sapere che…** incoraggia l'uso del linguaggio scientifico spiegando le regole stabilite dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, Unione internazionale di chimica pura e applicata); inoltre identifica anche gli errori più comuni e spiega come evitarli.

È utile sapere che... si dice che una proprietà y «varia linearmente con x» se la relazione tra y e x può essere scritta come $y = b + mx$, con b e m costanti. Quando $y = mx$ (vale a dire, $b = 0$), si dice che y «è proporzionale a x».

- **Esempi svolti** con il metodo ***previsione/strategia/risoluzione/conclusione***. Questo metodo per la risoluzione dei problemi incoraggia gli studenti a prevedere la risposta di un problema dal punto di vista qualitativo e a elaborare una strategia di risoluzione prima di cercare di risolvere il problema quantitativamente. Dopo aver trovato la soluzione, la previsione iniziale viene discussa nella conclusione. Gli studenti fanno spesso confusione riguardo alle ipotesi che occorre fare in un calcolo; perciò molti esempi risolti esplicitano le ipotesi da fare. Inoltre, poiché gli studenti elaborano le informazioni in modi diversi, molti passaggi degli esempi risolti vengono separati in tre componenti: una spiegazione *qualitativa* di ciò che si sta facendo, una trattazione *quantitativa* di tipo matematico e una rappresentazione *visiva* per aiutare

ESEMPIO 6A.2 **Il calcolo della concentrazione degli ioni in una soluzione di un idrossido metallico**

L'idrossido di bario è una base e viene talvolta utilizzato per la titolazione degli acidi. Quando lo si usa, è necessario conoscere l'effettiva concentrazione di ioni idrossido in soluzione. Qual è la molarità di H_3O^+ e di OH^- in $Ba(OH)_2(aq)$ 0,0030 M a 25 °C?

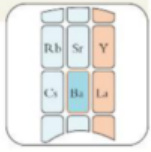
PREVISIONE Poiché il composto fornisce ioni OH^-, questi ultimi saranno presenti in concentrazione prevalente, cionondimeno dovrà essere presente una minuscola concentrazione di ioni H_3O^+ per mantenere inalterato il valore di K_w.

STRATEGIA In soluzione acquosa, la maggior parte degli idrossidi dei gruppi 1 e 2 si può trattare come completamente dissociata in ioni. Dalla formula chimica si deduce la quantità di ioni OH^- che fornisce ogni unità formula e si calcola la concentrazione di questi ioni in soluzione. Per trovare la concentrazione degli ioni H_3O^+ si applicherà la costante di autoprotolisi dell'acqua, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

RISOLUZIONE

Si stabilisce se il composto è completamente o parzialmente dissociato in soluzione acquosa.

Poiché il bario è un metallo alcalino-terroso, $Ba(OH)_2$ si dissocia quasi completamente in acqua per formare gli ioni Ba^{2+} e OH^-.



Si trova il rapporto molare degli ioni idrossido rispetto all'idrossido di bario.

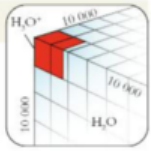
$$Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq);\quad 1\ mol\ Ba(OH)_2 \triangleq 2\ mol\ OH^-$$

Si calcola la concentrazione degli ioni idrossido a partire dalla concentrazione del soluto (le unità di misura sono esplicitate).

$$[OH^-] = 2 \times 0{,}0030\ mol{\cdot}L^{-1} = 0{,}0060\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Si trova la concentrazione degli ioni H_3O^+ applicando $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ nella forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0060} = 1{,}7 \times 10^{-12}$$



CONCLUSIONE La concentrazione degli ioni H_3O^+ è uguale a 1,7 pmol·L^{-1} (1 pmol = 10^{-12} mol), molto piccola come previsto, ma non nulla.

Autoesame 6A.3A Calcolate la concentrazione di (a) H_3O^+ e (b) OH^- a 25 °C in HI(aq) $6{,}0 \times 10^{-5}$ M.
[*Risposta*: (a) 60 μmol·L^{-1}; (b) 0,17 nmol·L^{-1}]

Autoesame 6A.3B Calcolate la concentrazione di (a) H_3O^+ e (b) OH^- a 25 °C in NaOH(aq) $2{,}2 \times 10^{-3}$ M.

Esercizi correlati 6A.19, 6A.20, 6A.23, 6A.24

l'interpretazione di ogni passaggio. Per alcune di queste sezioni è disponibile nel sito del libro il corrispondente *Videoesercizio* (in inglese).

- **Esempi concreti tratti da situazioni del mondo reale** Vogliono motivare gli studenti e fare in modo che capiscano l'importanza dei calcoli per qualsiasi tipo di studio e applicazione. Alla luce di questo obiettivo, i problemi vengono posti in un contesto reale nel quale tali calcoli potrebbero rendersi necessari.
- **Autoesami** Gli autoesami permettono agli studenti di valutare da soli la comprensione del materiale trattato nel paragrafo o nell'esempio. In tutto il libro gli autoesami compaiono in coppie; la risposta all'Autoesame A viene fornita immediatamente, mentre la risposta all'Autoesame B è reperibile nel sito web del libro.
- Le **riflessioni** incoraggiano gli studenti a interrogarsi sulle implicazioni di ciò che stanno imparando e a trasferire in situazioni diverse le conoscenze apprese.

Riflessione Di quale fattore cambia la velocità media unica di reazione se i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica raddoppiano?

- Le schede **In pratica…** mostrano come affrontare i principali tipi di calcolo e come collegare i concetti alla risoluzione dei problemi. Sono state concepite come un aiuto all'apprendimento e, nel contempo, un utile riepilogo dei concetti chiave. All'inizio di ciascuna di esse sono illustrati i fondamenti

IN PRATICA... **6H.1 Come calcolare il pH durante la titolazione acido forte-base forte**

Il fondamento concettuale

Durante la titolazione di un acido forte con una base forte il pH è governato dalla specie maggiormente rappresentata in soluzione.

Il procedimento

Si trova, innanzitutto, in base alla stechiometria della reazione, la quantità dell'acido o della base in eccesso nel punto di interesse.

Fase 1 Si calcola la quantità degli ioni H_3O^+ (se l'analita è un acido forte) o degli ioni OH^- (se l'analita è una base forte) nella soluzione originale dell'analita, a partire dalla molarità e dal volume dell'analita stesso (si usa $n_J = V[J]$, dove J è H_3O^+ o OH^-).

Fase 2 Si calcola la quantità degli ioni OH^- (se il titolante è una base forte) o degli ioni H_3O^+ (se il titolante è un acido forte) presente nel volume di titolante aggiunto, in base al prodotto della molarità del titolante per il volume (si usa $n_J = V[J]$, dove J è OH^- o H_3O^+).

Fase 3 Si scrive l'equazione chimica della neutralizzazione e si ricava dalla stechiometria della reazione la quantità di H_3O^+ (o di OH^- se l'analita è una base forte) che rimane nella soluzione dell'analita dopo la reazione con il titolante aggiunto; quindi si sottrae dal numero di moli iniziale il numero di moli di ioni H_3O^+ o OH^- che hanno reagito. *Poi, si determina la concentrazione.*

Fase 4 In base alla quantità residua di H_3O^+ (o di OH^-) e al volume *totale* delle soluzioni combinate, $V = V_{analita} + V_{titolante}$, si trova la molarità degli ioni H_3O^+ (o OH^-) nella soluzione, da $[J] = n_J/V$. *Infine, si calcola il pH.*

Fase 5 Se l'acido è in eccesso, si calcola il logaritmo negativo della molarità H_3O^+. Se la base è in eccesso, si trova pOH e poi lo si trasforma in pH tramite $pH + pOH = pK_w$.

Il procedimento è illustrato dall'Esempio 6H.1.

concettuali alla base delle fasi operative elencate nel testo successivo, perché vogliamo assicurarci che gli studenti, oltre a essere in grado di risolvere un problema, capiscano anche quello che stanno facendo. Ogni scheda «In pratica...» è seguita immediatamente da uno o più **Esempi** correlati; tali *Esempi* applicano la strategia di risoluzione dei problemi delineata negli «In pratica...» illustrando esplicitamente ogni passaggio della procedura.

- Alla fine di ogni capitolo si trova una lista dei concetti chiave, preceduta dalla domanda **Quali abilità avete acquisito?**, che costituisce non solo un promemoria degli argomenti con cui gli studenti dovrebbero aver acquisito dimestichezza una volta terminato il capitolo, ma anche un modo pratico per tenere traccia degli argomenti studiati, mettendo un segno di spunta accanto a essi.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare l'energia di attivazione usando la relazione determinata sperimentalmente tra costante cinetica e temperatura (Esempio 7D.1).
- ☐ **2.** Predire la costante cinetica di una reazione a una nuova temperatura conoscendo l'energia di attivazione e la costante cinetica a una certa temperatura (Esempio 7D.2).
- ☐ **3.** Discutere i parametri di Arrhenius A ed E_a in termini di modelli di reazione (Paragrafi 7D.2 e 7D.3).

- Le **note a margine** sono brevi frasi in box su fondino giallo, poste accanto al testo attinente, che aiutano a chiarire alcuni concetti o a fornire cenni storici.

L'idea del modello VSEPR fu proposta inizialmente dai chimici britannici Nevil Sidgwick e Herbert Powell, ed è stata poi elaborata dal chimico canadese Ronald Gillespie.

- **NOVITÀ!** Gli **Interludi** descrivono numerose applicazioni della chimica contemporanea, mostrando come essa venga usata nei vari contesti della vita moderna. Una delle novità di questa edizione è costituita dall'introduzione di cinque Interludi, collocati tra i vari Focus.
- **NOVITÀ!** Gli **Esercizi di fine capitolo e di fine Focus** offrono agli studenti l'opportunità di esercitarsi a risolvere sia problemi attinenti a un singolo capitolo sia problemi più complessi, che integrano i concetti dell'intero Focus. Le soluzioni degli esercizi dispari sono disponibili nel sito web del libro.

CAPITOLO 3I Esercizi

3I.1 Stimate la densità relativa (rispetto all'alluminio puro) del magnalio, una lega magnesio-alluminio nella quale il 30,0% di atomi di alluminio è stato rimpiazzato da atomi di magnesio senza distorsione della struttura cristallina.

3I.2 Stimate la densità relativa (rispetto al rame puro) del bronzo all'alluminio (o cupralluminio), una lega contenente l'8,0% in massa di alluminio; assumete che non vi sia distorsione della struttura cristallina.

3I.3 In che modo le leghe differiscono dai metalli puri che le compongono?

3I.4 Qual è la differenza tra leghe omogenee e leghe eterogenee? Fornite un esempio di ciascun tipo.

l'impiego nel settore aeronautico, costituito da alluminio contenente il 4,4% di rame, l'1,5% di magnesio e lo 0,6% di manganese % in massa.

3I.9 Sul sito http://webmineral.com potete trovare la cella unitaria della struttura della calcite. Da tale struttura, identificate (a) il tipo di struttura cristallina e (b) il numero di unità formula presenti nella cella unitaria.

3I.10 Consultate il sito http://webmineral.com ed esaminate le celle unitarie di calcite e dolomite. (a) Che cosa accomuna queste due strutture? (b) Per quali aspetti differiscono? (c) Dove sono localizzati gli ioni magnesio e calcio nella dolomite?

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 3.

FOCUS 3 Esempio integrato online

Alcune delle prime malte contenevano leganti *non idraulici*, che si indurivano per reazione con CO_2 anziché con acqua. Queste malte si preparano riscaldando molto la calcite, $CaCO_3(s)$, in modo che elimini CO_2 gassoso e formi calce viva, $CaO(s)$. Il solido che ne risulta viene mescolato con acqua per dare un impasto di calce spenta, $Ca(OH)_2$, alla quale si aggiunge sabbia, o cenere vulcanica, fino a ottenere la malta di calce. Il Colosseo e il Pantheon furono costruiti dagli antichi Romani con questo tipo di malta e hanno resistito attraverso i secoli.

State facendo ricerche sui metodi di costruzione nell'antichità e volete comprendere la chimica alla base di questi materiali.

(a) Scrivete l'equazione chimica bilanciata per (i) la conversione della calcite in calce viva, (ii) la reazione della calce viva con acqua per dare calce spenta, e (iii) la reazione della calce spenta con CO_2 per formare carbonato di calcio.

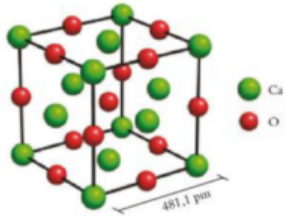
(b) La preparazione della calce viva libera il gas serra diossido di carbonio Se 1,000 t (1 t = 10^3 kg) di $CaCO_3$ viene posta in una fornace e riscaldata a 850 °C, quale volume di $CO_2(g)$ si forma a 850 °C e 1 atm?

(c) Se il $CO_2(g)$ formatosi al punto (b) viene raffreddato alla temperatura ambiente di 22 °C, quale volume occuperà?

(d) L'ossido di calcio ha la struttura cubica mostrata in (1).

La lunghezza di ciascuno spigolo è di 481,1 pm. Tutti gli atomi si trovano su uno spigolo, una faccia o un vertice del cubo, con un atomo di O al centro del cubo. Utilizzando queste informazioni e sapendo che la densità di $CaCO_3(s)$ è 2,711 $g \cdot cm^{-3}$, calcolate la variazione di volume del solido quando CO_2 viene eliminato da 1,0 t di $CaCO_3$.

(c) Basandovi sui risultati ottenuti nel quesito (d), suggerite una ragione per cui gli edifici costruiti con mattoni tenuti insieme con malta di calce potrebbero crollare durante un incendio.



1 Ossido di calcio, CaO

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

- **NOVITÀ!** Ogni Focus si conclude con un esempio pratico, l'**Esempio integrato online**, che sfida gli studenti a combinare la comprensione dei concetti trattati in diverse sezioni del Focus. Le soluzioni complete sono disponibili nel sito web del libro e vengono presentate nello stesso formato degli esempi pratici riportati nel testo.

- **Illustrazioni migliori**
- **NOVITÀ!** Tutti i disegni di questa edizione sono stati aggiornati o rifatti completamente usando una gamma di colori più vivaci.
- Molte fotografie sono state sostituite con immagini più chiare e spesso più rilevanti.
- Nel sito web del libro sono disponibili risorse multimediali, quali *Animazioni*, *VideoLab* e *Grafici interattivi* (in inglese), associate ad alcune figure e indicate da apposite icone al termine delle didascalie. Le Animazioni illustrano alcuni concetti importanti, i VideoLab mostrano esperimenti di laboratorio, i Grafici interattivi permettono allo studente di variare i parametri.

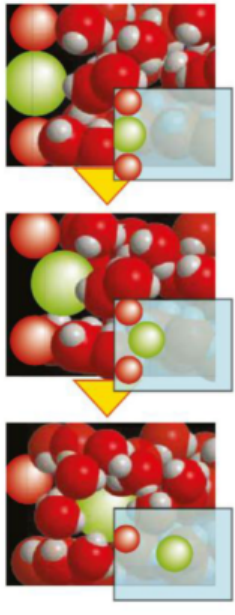


Figura 5D.1 Gli eventi che si svolgono all'interfaccia tra soluto ionico e solvente (acqua). Sono mostrati solo gli ioni dello strato superficiale. Quando gli ioni alla superficie del solido si idratano, si distaccano dal solido e si spostano nella soluzione. Gli inserti a destra mostrano gli ioni da soli.

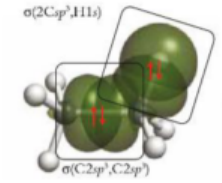


Figura 2F.8 La descrizione del legame nella molecola dell'etano, C_2H_6, basata sulla teoria del legame di valenza. Nella figura sono mostrate le superfici dei contorni di due soli legami. Ciascuna coppia di atomi contigui è tenuta insieme da un legame σ formato appaiando gli elettroni di orbitali H1*s* o di ibridi C2sp^3. Gli angoli di legame sono tutti prossimi a 109,5° (l'angolo tetraedrico). Animazione 2F.8

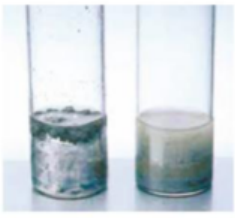


Figura 11D.3 Un'aldeide (a sinistra) trattata con il reagente di Tollens produce lo specchio d'argento, mentre un chetone (a destra) non lo fa poiché si ossida meno facilmente che un'aldeide. (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.) VideoLab 11D.3

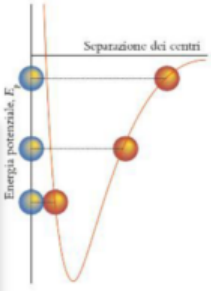


Figura 3E.2 La variazione dell'energia potenziale di una molecola mentre si avvicina a un'altra. Una volta che le due sono venute in contatto diretto, l'energia potenziale si innalza bruscamente. Grafico interattivo 3E.2

• Una chimica contemporanea per tutti gli studenti

La chimica ha un campo di applicazione straordinariamente ampio; pertanto abbiamo cercato di fornire una trattazione teorica e una scelta degli esempi che potessero costituire una conoscenza esaustiva ed estesa della disciplina. La contestualizzazione degli esempi svolti nel testo, di quelli integrati a fine Focus e le schede di approfondimento **Che cosa ha a che fare questo con…** sono alcuni degli strumenti forniti che aiutano a comprendere la vastità delle applicazioni chimiche. Un altro esempio sono le parti del testo che trattano in modo specifico la chimica verde, indicate con l'icona indicata a lato.

Abbiamo sempre tenuto presente, nello stendere il testo, che ingegneri, biologi e tutte le figure professionali che prevedono nel loro lavoro la manipolazione della materia, hanno bisogno di conoscere la chimica.

Un aspetto importante della chimica è che essa può contribuire a costruire abilità utili in diversi ambiti professionali; tenendo sempre presente questa considerazione, abbiamo cercato di insegnare ad applicare in maniera sistematica il pensiero critico, a costruire modelli teorici basati sull'osservazione, a essere in grado di valutare gli aspetti dimensionali dei fenomeni, a esprimere idee e concetti in modo qualitativo e modelli in modo quantitativo, e, infine, a interpretare in modo applicativo le espressioni matematiche.

• Le risorse multimediali

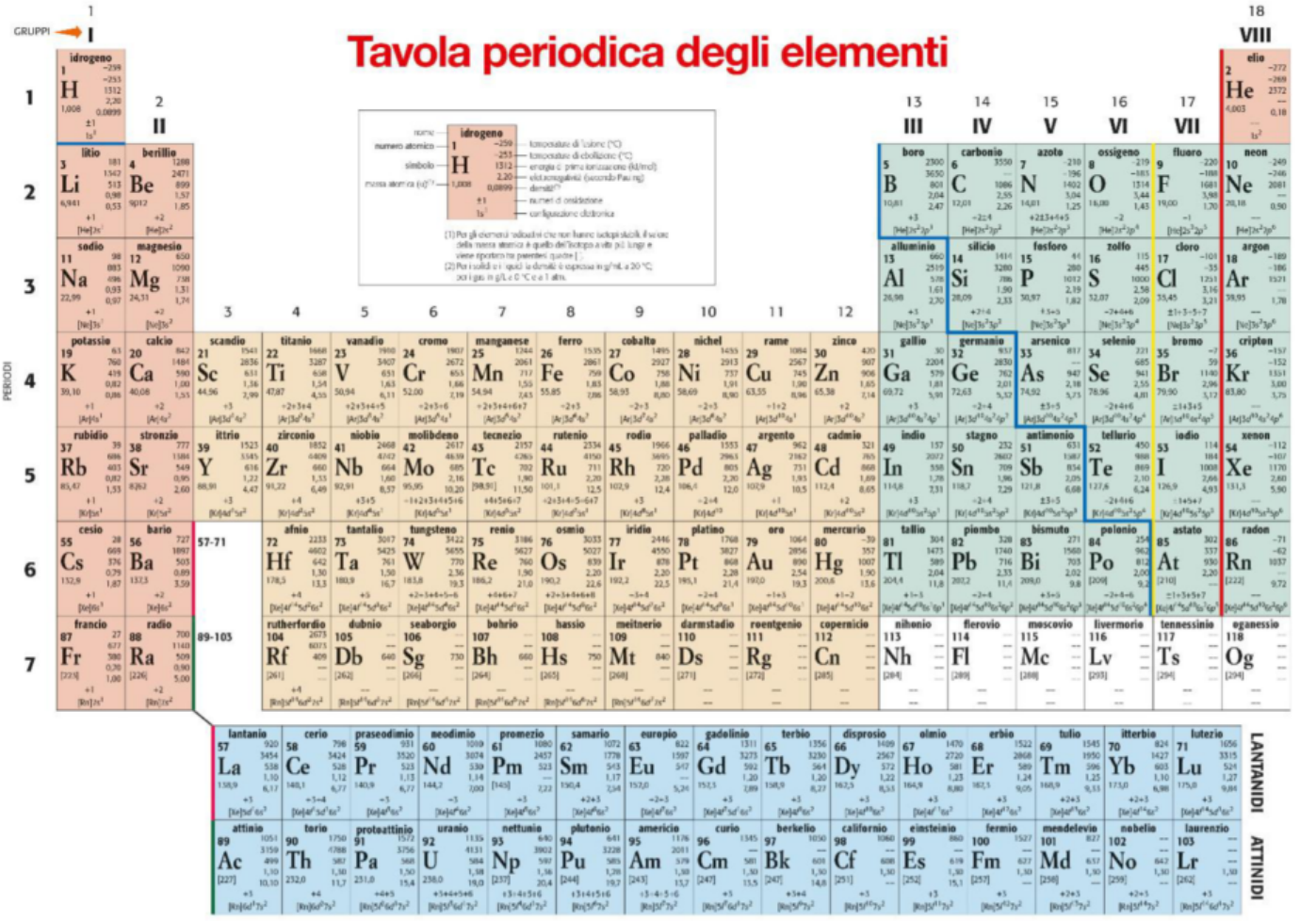
All'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e** sono disponibili le risorse multimediali di complemento al libro. Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su **my.zanichelli.it** inserendo la chiave di attivazione personale contenuta nel libro.

Nel sito web, oltre alle risorse già elencate nella prefazione, sono disponibili per gli studenti il *Glossario*, la *Tavola periodica interattiva*, le *Equazioni fondamentali* (in inglese) le *Appendici* richiamate nel testo.

• Libro con ebook

Chi acquista il libro può scaricare gratuitamente l'**ebook**, seguendo le istruzioni presenti nel sito. L'ebook si legge con l'applicazione *Booktab Z*, che si scarica gratis da App Store (sistemi operativi Apple) o da Google Play (sistemi operativi Android).

Tavola periodica degli elementi



Fondamenti

Benvenuti nel mondo della chimica! State per affrontare un viaggio straordinario che vi condurrà nel cuore della scienza. Guardandola dal punto di vista della fisica, vi renderete conto che i principi della chimica si basano sul comportamento degli atomi e delle molecole. Guardandola dal punto di vista della biologia, vedrete come i chimici contribuiscano alla comprensione della più stupefacente tra le proprietà della materia: la vita. Diverrete capaci di osservare un oggetto qualsiasi, vederne con l'occhio della mente la composizione in atomi e molecole, e capire come quella composizione ne determini le proprietà.

Introduzione e orientamento

La **chimica** è la scienza della materia e delle trasformazioni che essa è in grado di subire. Il mondo della chimica abbraccia dunque ogni possibile materiale, dalle rocce sulle quali calchiamo il piede, al cibo del quale ci nutriamo, ai tessuti dei quali siamo costituiti, al silicio che utilizziamo nei computer. Nulla di materiale esula dal campo della chimica, sia esso vivo o morto, vegetale o minerale, terrestre o astrale.

La chimica e la società

Quando la civiltà umana faceva i suoi primi passi, e l'età della pietra cedeva il posto a quella del bronzo e del ferro, gli uomini non si rendevano certo conto di fare chimica nel mutare in metalli i materiali che rinvenivano nelle rocce – oggi li chiameremmo *minerali* (Figura 1). Il possesso dei metalli conferì loro un nuovo potere sull'ambiente, e la natura, infida, divenne meno brutale. Mentre cresceva la loro abilità di trasformare i materiali, emergevano i segni della civiltà: vetro, gioielli, monete, ceramiche e, inevitabilmente, le armi si diversificavano e divenivano più efficaci. Arte, agricoltura e guerra si perfezionavano, e niente di tutto ciò avrebbe potuto avvenire senza la chimica.



Figura 1 Il rame si estrae facilmente dai suoi minerali e fu uno dei primi metalli a essere lavorato. L'Età del Bronzo ebbe inizio quando si scoprì che l'aggiunta di poco stagno al rame rendeva il materiale più duro e più forte. Queste quattro spade di bronzo risalgono al periodo 1250-850 a.C., la Tarda Età del Bronzo, e fanno parte di una collezione conservata al Naturhistorisches Museum di Vienna. Dal basso in alto: una daga e tre spade di foggia diversa sia per la lama sia per l'impugnatura. (Erich Lessing/Art Resource, NY.)



Figura 2 Il freddo innesca i processi chimici che fanno diminuire la quantità della clorofilla (verde) nelle foglie, permettendo la comparsa del colore di altri pigmenti. (David Q. Cavagnaro/ Photolibrary/Getty Images.)

Lo sviluppo dell'acciaio accrebbe l'impatto profondo della chimica sulla società. Gli acciai di migliore qualità aprirono la strada alla rivoluzione industriale, e i muscoli lasciarono il posto al vapore, mentre si cominciarono a concepire imprese gigantesche. Con l'evoluzione dei trasporti e il moltiplicarsi della produzione delle fabbriche il commercio si ampliò, e nello stesso tempo il mondo si fece sempre più piccolo e affaccendato. Nulla di tutto ciò avrebbe potuto essere senza la chimica.

Il ventesimo secolo, e ora il ventunesimo, hanno apportato progressi enormi allo sviluppo dell'industria chimica. La chimica ha trasformato l'agricoltura; i concimi sintetici hanno fornito i mezzi per nutrire l'enorme popolazione del pianeta, in continua crescita. La chimica ha trasformato le comunicazioni e i trasporti; in seguito, la chimica ha messo a disposizione materiali perfezionati quali i polimeri per i tessuti, il silicio ultrapuro per i computer e il vetro per le fibre ottiche e tutto ciò prosegue con vigore nel nuovo secolo. Inoltre, ha messo a punto combustibili più efficienti e rinnovabili e ci ha fornito le leghe leggere e resistenti necessarie per fabbricare i moderni aeroplani e per consentire i viaggi nello spazio. La chimica ha trasformato la medicina, allungando notevolmente le aspettative di vita e ha assicurato le basi dell'ingegneria genetica. La comprensione profonda della vita che veniamo acquisendo tramite la biologia molecolare costituisce oggigiorno una delle aree di ricerca scientifica più vivaci. Un progresso del genere non sarebbe stato pensabile senza la chimica.

Il prezzo di questi benefici, tuttavia, è stato elevato. Il rapido sviluppo dell'industria e dell'agricoltura, per esempio, ha sottoposto la Terra a fortissime sollecitazioni e ha danneggiato il patrimonio tramandatoci dai nostri progenitori. La salvezza del nostro straordinario pianeta è attualmente oggetto di preoccupazione diffusa. Toccherà a voi e ai vostri contemporanei attingere alla chimica, quale che sia la carriera che vi prefiggete, per costruire sulle basi di ciò che si è già realizzato. Forse contribuirete a inaugurare una nuova fase della civiltà, basata su materiali nuovi, così come i semiconduttori hanno trasformato la società del ventesimo secolo. Forse contribuirete a ridurre la brutalità dell'impatto che il progresso determina sull'ambiente. Per farlo, comunque, avrete bisogno della chimica.

La chimica: una scienza a tre livelli

La chimica opera su tre livelli. Al primo livello essa si interessa alla materia e alle sue trasformazioni, e a questo livello possiamo concretamente vedere i cambiamenti, come quando un combustibile brucia, una foglia muta di colore in autunno (Figura 2) o il magnesio arde nell'aria emanando bagliori (Figura 3). È il **livello macroscopico**, quello che tratta le proprietà degli oggetti grandi e visibili. Esiste, però, un mondo nascosto di cambiamenti che non possiamo vedere direttamente. A tale, più profondo, **livello microscopico**, la chimica interpreta i fenomeni rifacendosi alla riorganizzazione degli atomi (Figura 4).



Figura 3 Bruciando all'aria il magnesio emette una notevole quantità di calore e di luce. Il prodotto polverulento grigio-bianco ha l'aspetto del fumo. (©1991 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

VideoLab 3

Il terzo livello è il **livello simbolico**, espressione dei fenomeni chimici per mezzo di simboli chimici e di equazioni matematiche. Un chimico pensa a livello microscopico, conduce gli esperimenti a livello macroscopico e rappresenta fatti e pensiero simbolicamente. Possiamo disegnare questi tre aspetti della chimica sotto forma di un triangolo i cui vertici li rappresentino (Figura 5). Leggendo il testo vi accorgerete che talvolta gli argomenti e le spiegazioni sono vicini a un vertice, talvolta a un altro. Poiché i collegamenti tra i tre livelli aiutano a comprendere la chimica, negli esempi svolti del testo si riportano disegni del livello molecolare e anche interpretazioni grafiche di equazioni. La capacità di spostarsi con facilità dentro il triangolo andrà crescendo a mano a mano che si consoliderà la comprensione della chimica, per esempio riuscirete a collegare un'osservazione sperimentale ai simboli riportati nel testo mentre un'immagine di atomi e molecole si delineerà nella vostra mente.

Come si fa scienza

Gli scienziati perseguono le loro idee in un modo, malamente definito ma efficace, detto **metodo scientifico**, che assume molte forme. Non vi è una regola di comportamento che conduca da una buona idea al premio Nobel o magari soltanto a una scoperta degna di essere comunicata. Vi sono scienziati dota-

ti di una attenzione meticolosa e altri che sono eccezionalmente creativi. I migliori scienziati possiedono probabilmente entrambe le caratteristiche. Anche se i metodi scientifici applicati sono vari, un tipico approccio è caratterizzato da una determinata serie di tappe (Figura 6). Il primo passo consiste solitamente nel raccogliere **dati**, eseguendo osservazioni ed esperimenti. Si tratta di misure effettuate abitualmente su piccoli **campioni** di materia, frammenti rappresentativi del materiale che si desidera studiare.

Gli scienziati sono alla ricerca perenne di schemi regolari. Quando dai loro dati ne emerge uno, lo si può enunciare sotto forma di **legge**, un riepilogo succinto di un ampio campo di osservazioni. Per esempio si osservò che nell'acqua l'ossigeno ha otto volte la massa dell'idrogeno, indipendentemente dall'origine e dalla grandezza del campione. Una delle prime leggi della chimica derivata da questo tipo di osservazioni fu la **legge della composizione costante**, la quale afferma che *un dato composto possiede la stessa composizione a prescindere dall'origine del campione*.

La formulazione di una legge è solo un modo, non l'unico, per riassumere i dati. Esistono numerose proprietà della materia (come la superconduttività, cioè l'attitudine di alcuni solidi di condurre a freddo l'elettricità senza resistenza) che impegnano oggi la ricerca di avanguardia, ma non sono descritte da grandi «leggi» che comprendono centinaia di composti diversi. Uno dei principali rompicapo odierni, che in futuro potrebbe trovare soluzione stabilendo la legge idonea o un determinato e particolare calcolo, è che cosa determini la forma delle grandi molecole proteiche che governano quasi tutti gli aspetti della nostra vita, incluse gravi malattie come l'Alzheimer, il Parkinson e il cancro.

Una volta individuato uno schema regolare, gli scienziati elaborano **ipotesi**, possibili spiegazioni delle leggi – o delle osservazioni – basate su concetti più fondamentali. L'osservazione esige grande attenzione al dettaglio, ma l'elaborazione di un'ipotesi richiede penetrazione, immaginazione e creatività. Nel 1807 John Dalton interpretò alcuni risultati sperimentali proponendo l'ipotesi che la materia fosse costituita da atomi. Dalton non poteva vederli a uno a uno, ma fu capace di immaginarli e di formulare quella che oggi chiamiamo la sua **ipotesi atomica**. Si trattò di una intuizione monumentale, che aiutò gli altri a comprendere il mondo sotto una prospettiva diversa. Il processo della scoperta scientifica non ha e non può aver fine. Con la fortuna e l'applicazione si può, anche leggendo un testo come questo, acquistare quel tipo di intuizione e giungere a formulare, un giorno, proprie ipotesi non meno straordinarie.

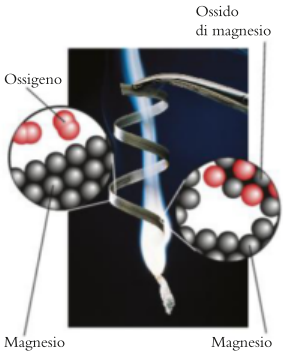


Figura 4 Quando ha luogo una reazione chimica, gli atomi scambiano i propri *partner*. Riprendendo la figura 3, qui si evidenzia come gli atomi di magnesio e di ossigeno formano ossido di magnesio, e il risultato è che due forme della materia (inserto sinistro) mutano in una terza forma (inserto destro). Nel corso delle reazioni chimiche gli atomi non si distruggono e non si creano. (Foto: ©1991 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

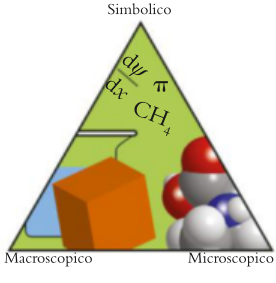


Figura 5 Il triangolo illustra i tre livelli dell'indagine scientifica adottati dalla chimica: macroscopico, microscopico e simbolico. Talvolta si opera più vicino a un vertice che a un altro, ma è importante esser capaci di muoversi all'interno del triangolo, da un tipo di approccio all'altro.

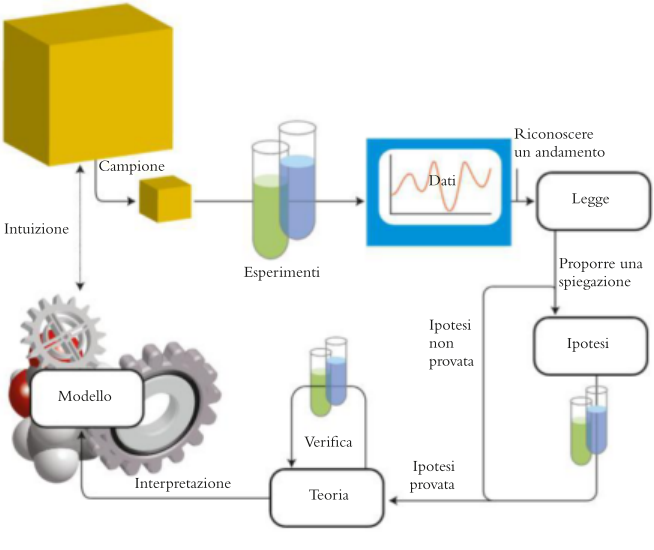


Figura 6 Riepilogo delle principali attività che costituiscono il comune approccio del metodo scientifico. In ogni fase è decisiva l'attività sperimentale, i cui risultati vanno confrontati con le idee proposte, che possono essere riviste.

Formulata un'ipotesi, gli scienziati progettano ulteriori **esperimenti**, cioè prove accuratamente controllate, per verificarla. Pianificare e condurre buoni esperimenti richiede spesso ingegnosità e qualche volta anche una certa fortuna. Se i risultati di esperimenti reiterati – spesso compiuti in altri laboratori e talora a opera di collaboratori inizialmente scettici – depongono a favore dell'ipotesi, lo scienziato potrà procedere a formulare una **teoria**, una spiegazione formale della legge. Molto spesso la teoria viene espressa matematicamente. Una teoria immaginata inizialmente come un concetto **qualitativo**, espresso da parole e da immagini è trasformata in una forma **quantitativa**, cioè lo stesso concetto espresso in termini matematici. Un concetto espresso in termini quantitativi può essere sottoposto a una rigorosa conferma sperimentale e utilizzato per formulare previsioni numeriche. Lavorando con questo testo farete molta pratica con gli aspetti quantitativi della chimica.

Comunemente gli scienziati interpretano le loro teorie attraverso **modelli**, versioni semplificate dell'oggetto dei loro studi che possono essere usate per fare previsioni. Al pari delle ipotesi, teorie e modelli vanno assoggettati all'esperimento e rivisti nel caso in cui i risultati sperimentali non li sostengano. Per esempio, il nostro attuale modello dell'atomo è stato più volte riformulato e progressivamente rivisto, passando dalla visione daltoniana di una sfera solida indivisibile all'attuale più dettagliato modello, descritto nel Focus 1. Uno degli scopi principali di questo testo consiste nel mostrarvi come si concepisce un modello, lo si trasforma in una forma verificabile e poi lo si perfeziona alla luce delle prove ulteriormente raccolte.



Figura 7 Oggigiorno la ricerca scientifica richiede l'impiego di apparecchiature sofisticate e di computer. Questi scienziati stanno utilizzando uno spettrometro portatile per misurare i livelli di radiazioni gamma intorno a Quezon, nelle Filippine. (Bullit Marquez/AP Photo.)

Le branche della chimica

La chimica è ben più di una raccolta di provette e di becher. Negli ultimi 50 anni le nuove tecnologie l'hanno trasformata radicalmente, facendo emergere nuove aree di ricerca (Figura 7). Tradizionalmente la chimica è stata organizzata in tre branche fondamentali: la **chimica organica**, vale a dire lo studio dei composti del carbonio; la **chimica inorganica**, lo studio di tutti gli altri elementi e dei loro composti; e la **chimica fisica,** lo studio dei principi della chimica.

A seguito delle conoscenze acquisite in speciali aree o per effetto dell'impiego di tecniche particolari si sono sviluppati nuovi campi di studio, che comprendono la biochimica, la chimica analitica, la chimica teorica, la chimica computazionale, l'ingegneria chimica, la chimica farmaceutica e la chimica biologica. Sono inoltre emersi diversi rami interdisciplinari derivati dalla chimica, tra cui la **biologia molecolare**, lo studio dei fondamenti chimici e fisici della funzione e della diversità biologica, particolarmente in relazione ai geni e alle proteine; la **scienza dei materiali**, lo studio della struttura e della composizione chimiche dei materiali; le **nanotecnologie**, lo studio della materia a livello nanoscopico, dove si manipolano strutture costituite da un ristretto numero di atomi.

Un nuovo settore emergente della chimica è quello che riguarda lo **sviluppo sostenibile**, l'impiego su scala commerciale di risorse rinnovabili associato alla riduzione dei rifiuti pericolosi e alla tutela dell'ambiente. Questo approccio sensibile alle problematiche ambientali e al futuro del pianeta è noto colloquialmente come **chimica verde**. Dove riterremo opportuno guidare la vostra attenzione verso simili aspetti, mostreremo un'icona come quella qui a margine.

Di fatto tutte le scienze, la medicina e molti campi delle attività commerciali e industriali attingono alla chimica. Potete star certi che, qualunque carriera scegliate di seguire in campo tecnico o scientifico, i concetti discussi in questo testo vi serviranno. La chimica ha davvero un ruolo centrale nella scienza.

Padroneggiare la chimica

I paragrafi che seguono, contrassegnati da una lettera dell'alfabeto, riassumono le nozioni basilari di cui avete bisogno per iniziare il vostro corso di chimica. Può darsi che abbiate già una buona preparazione di chimica e ne possediate i

concetti basilari. Queste pagine introduttive, chiamate *Fondamenti*, vi forniranno un riepilogo mirato dei principi e delle tecniche fondamentali della chimica, dei quali vi potrete servire per rinfrescarvi la memoria o per constatare come si organizzino i principi in modo sistematico.

Qualora abbiate già avuto piccole esperienze passate di chimica, queste pagine faranno comunque per voi, in quanto contengono un riepilogo breve ma sistematico dei concetti basilari e dei calcoli chimici che è necessario conoscere per affrontare i capitoli successivi. Potete ritornarvi sopra ogni volta che avvertirete il bisogno di saperne di più o di approfondire le vostre competenze. Se vi serve rivedere la matematica, soprattutto l'algebra e i logaritmi, l'Appendice 1 riporta un breve riepilogo degli aspetti fondamentali utilizzati in chimica.

A Materia ed energia

Ogni volta che tocchiamo, versiamo o soppesiamo qualche cosa, noi operiamo con la materia. La chimica si occupa delle proprietà della materia e, particolarmente, della trasformazione di una forma di materia in un'altra. Ma la materia che cos'è? È difficilissimo, in realtà, definirla con precisione senza attingere ai concetti più raffinati della fisica delle particelle elementari, ma una definizione operativa immediata è che **materia** è tutto ciò che possiede massa e occupa spazio. Perciò l'oro, l'acqua e la carne sono tutte forme di materia; la radiazione elettromagnetica (che comprende la luce) e la giustizia non lo sono.

Una prerogativa della scienza consiste nell'utilizzare parole comuni del linguaggio quotidiano attribuendo però loro un preciso significato. Nel linguaggio comune un termine come «sostanza» è inteso spesso come sinonimo di materia; in chimica, al contrario, **sostanza** è una *forma unica e pura di materia*. Per esempio, oro e acqua sono singole sostanze, mentre la carne è un miscuglio di molte sostanze diverse e, nel senso tecnico che si adotta in chimica, non è una «sostanza». L'aria è certamente materia, ma, essendo un miscuglio di parecchi gas, non costituisce una sostanza unica.

Le sostanze, e la materia in genere, si presentano in forme differenti, che definiamo **stati di aggregazione**, i tre più comuni dei quali sono solido, liquido e aeriforme, o gassoso.

- Un **solido** è una forma rigida della materia.
- Un **liquido** è una forma fluida della materia, la cui superficie è ben definita, mentre la forma geometrica che assume è quella stessa della porzione di recipiente che occupa.
- Un **gas** è anch'esso una forma fluida della materia, che riempie interamente qualsiasi recipiente lo contenga.

Il termine **vapore** indica lo stato aeriforme di una sostanza che normalmente si presenta solida o liquida; per cui per esempio parliamo di ghiaccio (forma solida dell'acqua), dell'acqua liquida e del vapor d'acqua.

La Figura A.1 mostra che gli stati di aggregazione sono distinguibili grazie alla disposizione e al moto dei loro atomi e delle loro molecole. In un solido, come il ghiaccio o il rame, gli atomi sono strettamente impacchettati, e il solido è rigido perché gli atomi non riescono a muoversi dalla loro posizione. Tuttavia essi non sono fermi: oscillano intorno a posizioni medie, e le oscillazioni si fanno più vigorose a mano a mano che si innalza la temperatura. Nei liquidi, gli atomi (e le molecole) sono impacchettati più o meno strettamente come nei solidi, però possiedono abbastanza energia da scorrere gli uni rispetto agli altri. La conseguenza è che un liquido, come l'acqua o il rame fuso, può fluire per effetto di una forza, come per esempio la gravità. In un gas, per esempio l'a-

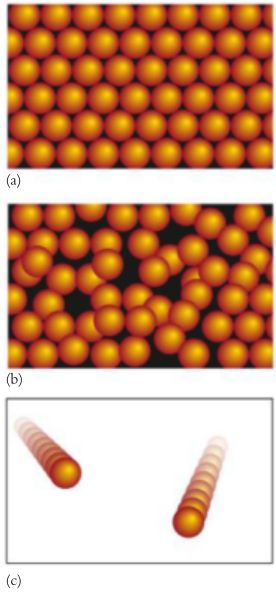


Figura A.1 Rappresentazione molecolare dei tre stati di aggregazione della materia. Le sfere rappresentano particelle che possono essere atomi, molecole o ioni. (a) In un solido le particelle sono strettamente impacchettate insieme, anche se soggette a una continua oscillazione. (b) In un liquido le particelle sono in contatto, ma possiedono energia sufficiente a scorrere le une rispetto alle altre. (c) In un gas le particelle sono quasi del tutto libere di muoversi e sono soggette a un'agitazione caotica e incessante.

ria (composta per la maggior parte da azoto e da ossigeno) o il vapor d'acqua, le molecole godono di una libertà quasi totale: possono volare nello spazio a velocità prossime a quella del suono, urtandosi quando si incontrano e rimbalzando immediatamente in una direzione diversa.

A.1 Simboli e unità

La chimica si occupa delle **proprietà** della materia, vale a dire delle caratteristiche che la distinguono. Una **proprietà fisica** è una caratteristica che può essere osservata e misurata senza mutare l'identità della sostanza in esame. Per fare un esempio, una proprietà fisica di un campione di acqua è la sua massa, un'altra è la sua temperatura. Tra le proprietà fisiche si annoverano caratteristiche come il punto di fusione (la temperatura alla quale un solido si trasforma in liquido), la durezza, il colore, lo stato di aggregazione (solido, liquido, gassoso) e la densità. Quando una sostanza subisce una **trasformazione fisica**, l'identità della sostanza non muta, cambiano solo le sue proprietà fisiche. Per esempio, quando l'acqua congela, il ghiaccio solido continua a essere acqua. Una **proprietà chimica** si riferisce all'attitudine di una sostanza a mutarsi in un'altra. Per esempio, è una proprietà chimica del gas idrogeno la sua attitudine a reagire (bruciare) con l'ossigeno producendo acqua; una proprietà chimica dello zinco metallico è quella di sciogliersi negli acidi generando idrogeno gassoso. Quando una sostanza subisce una **trasformazione chimica**, essa si trasforma in una sostanza del tutto differente. In questo paragrafo rivedremo alcune importanti proprietà fisiche della materia.

Una proprietà fisica misurabile è rappresentata da una lettera in corsivo (per esempio *m* per massa e non m). Il risultato di una misurazione, il «valore» di una quantità fisica è riportato come un multiplo di una **unità**, per esempio si può riportare la massa come 15 kg, vale a dire 15 volte l'unità «1 kilogrammo». Gli scienziati hanno raggiunto un accordo internazionale sulle unità di misura in modo da rendere i risultati facilmente comprensibili in ogni parte del mondo. Nell'Appendice 1 sono riportati simboli e unità delle grandezze utilizzate in questo testo.

È utile sapere che... tutte le unità di misura si riportano in tondo, per esempio m per metri e s per secondi, per distinguerle dai simboli con i quali sono indicate (per esempio *l* per la lunghezza e *t* per il tempo).

Il **Sistema Internazionale** (SI) è un'elaborazione del sistema metrico decimale accettata internazionalmente. Esso definisce sette **unità di misura fondamentali**, sulla base delle quali è possibile esprimere tutte le grandezze fisiche. Al momento quelle che ci servono sono:

1 metro, 1 m	il **metro** è l'unità di misura della lunghezza
1 kilogrammo, 1 kg	il **kilogrammo** è l'unità di misura della massa
1 secondo, 1 s	il **secondo** è l'unità di misura del tempo

Tutte le unità sono riportate nell'Appendice 1B. Ogni unità può essere preceduta o modificata da un prefisso che rappresenta un multiplo di 10 (e tipicamente 10^3 o $1/10^3$). Nell'Appendice 1B è riportato un elenco esaustivo, qui se ne citano solo alcuni:

Prefisso	Simbolo	Fattore	Esempio
kilo-	k	10^3 (1000)	1 km = 10^3 m (1 kilometro)
centi-	c	10^{-2} (1/100, 0,01)	1 cm = 10^{-2} m (1 centimetro)
milli-	m	10^{-3} (1/1000, 0,001)	1 ms = 10^{-3} s (1 millisecondo)
micro-	μ	10^{-6} (1/1000 000, 0,000 001)	1 μg = 10^{-6} g (1 microgrammo)
nano-	n	10^{-9} (1/1000 000 000, 0,000 000 001)	1 nm = 10^{-9} m (1 nanometro)

Le unità possono essere combinate insieme in **unità derivate** per esprimere una proprietà più complicata della massa, della lunghezza o del tempo. Per esempio, il **volume**, *V*, la misura dello spazio occupato da una sostanza, è il prodotto di tre lunghezze, quindi l'unità derivata del volume è (metro)^3, che si indica

con m^3. Analogamente la **densità**, cioè il rapporto tra la massa di un campione e il suo volume, è un'unità derivata che si esprime come rapporto tra l'unità fondamentale della massa e l'unità derivata del volume, cioè in kilogrammi/(metri)^3, che si indica con kg/m^3, oppure kg · m^{-3}.

È utile sapere che... secondo la convenzione del SI, l'esponente di una potenza, per esempio il 3 in cm^3, si riferisce sia all'unità di misura sia al suo fattore. Vale a dire, cm^3 va interpretato come $(cm)^3$ ossia 10^{-6} m^3 e *non* come $c(m^3)$ e quindi 10^{-2} m^3.

Spesso si rende necessario convertire in unità del SI le misure di un altro sistema di unità, per esempio, convertire in centimetri una lunghezza espressa in pollici. Per eseguire questa conversione utilizziamo la relazione: 1 pollice = 2,54 cm; più in generale:

$$\text{unità data} = \text{unità richiesta}.$$

Nell'Appendice 1B, Tabella 5, sono riportate le relazioni tra le unità comuni; tali relazioni servono per costruire **fattori di conversione** aventi la forma:

$$\text{fattore di conversione} = \frac{\text{unità richiesta}}{\text{unità data}}$$

che si applicano come segue:

$$\text{informazione richiesta} = \text{informazione data} \times \text{fattore di conversione}$$

Quando si utilizza un fattore di conversione, le unità di misura si trattano come quantità algebriche: si moltiplicano o si elidono nel modo classico.

ESEMPIO A.1 **La conversione delle unità di misura**

Supponete di trovarvi in un negozio, per esempio negli Stati Uniti, dove la vernice è venduta solamente in quarti di gallone (qt). A voi servono 1,6 L di una particolare vernice. Qual è il suo volume in quarti di gallone, sapendo che 1 L = 1,05668871 qt?

PREVISIONE È utile osservare che 1 L è poco più di 1 qt, così ci si può aspettare che il volume sia di poco superiore a 1,6 qt.

STRATEGIA Data la relazione tra le due unità di misura si calcola il fattore di conversione tra l'unità data (L) e l'unità richiesta (qt).

RISOLUZIONE

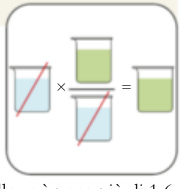
Si scrive il fattore di conversione nella forma (unità richiesta)/(unità data):

$$\text{fattore di conversione} = \frac{1{,}05668871 \text{ qt}}{1 \text{ L}}$$



Si converte la misura nell'unità richiesta:

$$\text{volume (qt)} = (1{,}6 \text{ L}) \times \frac{1{,}05668871 \text{ qt}}{1 \text{ L}} = 1{,}7 \text{ qt}$$



CONCLUSIONE Come previsto il volume in quarti di gallone è poco più di 1,6. La risposta è stata arrotondata a due cifre significative, come illustrato nell'Appendice 1.

Autoesame A.1A Esprimete l'altezza di una persona che misura 183 cm in piedi (ft), sapendo che 1 cm = 0,03228084 ft.

[*Risposta*: 6,00 ft]

Autoesame A.1B Esprimete in once (oz) la massa di un pacco di cereali di 250 g, sapendo che 1 oz = 28,34953 g.

Esercizi correlati A.13, A.14, A.31, A.32

Spesso è necessario convertire unità elevate a una potenza (compresi esponenti negativi). In tali casi, anche il fattore di conversione si eleva alla stessa potenza. Per esempio, per convertire la densità di 11 700 $kg \cdot m^{-3}$ in grammi per centimetro cubo ($g \cdot cm^{-3}$), utilizziamo le due relazioni

$$1\ kg = 10^3\ g \quad \text{e} \quad 1\ cm = 10^{-2}\ m$$

come segue:

$$\begin{aligned} \text{densità } (g \cdot cm^{-3}) &= (11\,700\ kg \cdot m^{-3}) \times \frac{10^3\ g}{1\ kg} \times \left(\frac{1\ cm}{10^{-2}\ m}\right)^{-3} \\ &= (11\,700\ kg \cdot m^{-3}) \times \frac{10^3\ g}{1\ kg} \times \frac{10^{-6}\ m^3}{1\ cm^3} \\ &= 11{,}7\ \frac{g}{cm^3} = 11{,}7\ g \cdot cm^{-3} \end{aligned}$$

Autoesame A.2A Esprimete la densità di 6,5 $g \cdot mm^{-3}$ in microgrammi per nanometro cubo ($\mu g \cdot nm^{-3}$).

[*Risposta*: $6{,}5 \times 10^{-12}\ \mu g \cdot nm^{-3}$]

Autoesame A.2B Esprimete l'accelerazione di 9,81 $m \cdot s^{-2}$ in kilometri per ora al quadrato.



Figura A.2 La massa è una proprietà estensiva, mentre la temperatura è intensiva. Questi due campioni di una soluzione di solfato di ferro(II) sono stati tratti dalla medesima fonte, ben mescolata: hanno massa differente ma temperatura identica. (W.H. Freeman foto di Ken Karp.)

Le unità di misura delle grandezze fisiche e le scale di temperatura sono discusse nell'Appendice 1B.

Come già evidenziato, le unità di misura si trattano come quantità algebriche e si moltiplicano e si cancellano proprio come si fa con i numeri. Ne consegue, per esempio, che una quantità come $m = 5$ kg potrebbe essere indicata anche nella forma $m/\text{kg} = 5$ dividendo entrambi i membri dell'uguaglianza per kg. Analogamente, la risposta nella conversione della densità avrebbe potuto essere scritta come $d/(g \cdot cm^{-3}) = 11{,}7$.

Le proprietà si classificano anche in base alla loro dipendenza dalla dimensione del campione.

Una **proprietà estensiva** è una proprietà che dipende dalla dimensione (dall'entità) del campione.

Una **proprietà intensiva** è indipendente dalla dimensione del campione.

Più precisamente, se il sistema viene diviso in parti e si trova che la proprietà del sistema intero ha un valore pari alla somma dei valori della proprietà proprie delle singole parti, allora quella proprietà è estensiva. Se così non è, la proprietà è intensiva. Il volume è una proprietà estensiva: 2 kg di acqua occupano due volte il volume di 1 kg di acqua. La temperatura è una proprietà intensiva, poiché potremmo prelevare un campione di qualsiasi entità da un bagnomaria uniforme e misureremmo sempre la stessa temperatura (Figura A.2). La distinzione è importante perché le varie sostanze si distinguono per le loro proprietà intensive, per cui potremmo riconoscere che un certo campione è di acqua notandone il colore, la densità (1,00 $g \cdot cm^{-3}$), il punto di fusione (0 °C), il punto di ebollizione (100 °C) e il fatto che si presenta liquido.

Alcune proprietà intensive coincidono con il rapporto tra due proprietà estensive. Per fare un esempio, la **densità**, d, di un campione è il rapporto tra la sua massa, m, e il suo volume, V:

$$\text{densità} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad \text{o} \quad d = \frac{m}{V} \tag{1}$$

La densità di una sostanza è indipendente dalla dimensione del campione perché raddoppiando il volume se ne raddoppia contemporaneamente anche la massa, così il rapporto massa/volume rimane identico. La densità è quindi una proprietà intensiva e come tale può essere impiegata per identificare una sostanza. Per la maggior parte le proprietà di una sostanza dipendono dal suo stato fisico

e dalle condizioni, come la temperatura e la pressione. Per esempio, la densità dell'acqua a 0 °C è 1000 $g \cdot cm^{-3}$ mentre a 100 °C è 0,958 $g \cdot cm^{-3}$. La densità del ghiaccio a 0 °C è 0,917 $g \cdot cm^{-3}$ e quella del vapor d'acqua a 100 °C e alla pressione atmosferica è quasi 2000 volte minore, 0,597 $g \cdot L^{-1}$.

Riflessione Quando si riscalda un gas a pressione costante, esso si espande. Quando il gas si espande, la sua densità aumenta, diminuisce o rimane invariata?

Autoesame A.3A La densità del selenio è 4,79 $g \cdot cm^{-3}$. Qual è la massa di 6,5 cm^3 di selenio?

[*Risposta*: 31 g]

Autoesame A.3B A 0 °C e 1,00 atm la densità del gas elio è 0,17 685 $g \cdot L^{-1}$. Qual è il volume di un pallone che contenga 10,0 g di elio nelle medesime condizioni?

Le proprietà chimiche comportano il mutamento dell'identità delle sostanze, le proprietà fisiche no.
Le proprietà estensive dipendono dalla dimensione del campione; quelle intensive no.

A.2 Accuratezza e precisione

Tutte le misure sono soggette a una certa incertezza; nelle scienze è importante indicare il grado in cui si è certi non solo del valore della misura ma anche dei risultati di un calcolo basato su tale valore. Si noti che nell'Esempio A.1 abbiamo scritto il risultato della moltiplicazione di 1,6 per 1,05668871 come 1,7 e non 1,69070194. Il numero delle cifre riportate nel risultato di un calcolo deve riflettere il numero delle cifre dei dati di partenza, non l'intero set di cifre che la calcolatrice può fornire.

Il numero delle **cifre significative** è il numero delle cifre giustificabile in base ai dati.

Quando si riportano i risultati di moltiplicazioni e divisioni, il numero di cifre significative della risposta deve corrispondere al numero di cifre del dato di partenza meno accurato.

Pertanto, la misura 1,6 L ha due cifre significative, mentre 1,05668871 ne ha nove, quindi nell'Esempio A.1 si limita il risultato a 2 cifre significative, il numero più basso tra i dati.

Quando si riportano i risultati di addizioni o sottrazioni, il numero di cifre decimali (le cifre dopo la virgola) della risposta deve corrispondere al numero di cifre decimali presenti nella quantità di partenza che ne ha il minor numero.

Per esempio, due misure molto precise di lunghezza potrebbero dare 55,845 mm e 15,99 mm: la lunghezza totale dovrebbe essere riportata come

$$55{,}845 \text{ mm} + 15{,}99 \text{ mm} = 71{,}83 \text{ mm}$$

dove la precisione della risposta è governata dal numero di cifre decimali presenti nei dati (evidenziate in rosso). Le regole complete per conteggiare le cifre significative e determinare quelle da associare ai risultati di un calcolo sono fornite nell'Appendice 1C, insieme alle regole di arrotondamento.

Un'ambiguità può sorgere quando si ha a che fare con numeri interi terminanti in zero, perché il numero delle cifre significative può essere minore del numero delle cifre complessive. Per esempio 400 significa 4×10^2 (1 cifra significativa), $4{,}0 \times 10^2$ (2 cifre significative), o $4{,}00 \times 10^2$ (3 cifre significative)? Per evitare ambiguità, in questo testo adottiamo costantemente la convenzione che gli zeri a seguire sono significativi (per cui 400 ha tre cifre significative), a meno che il contesto non indichi altrimenti. Nel «mondo reale», questa utile convenzione viene adottata solo raramente.

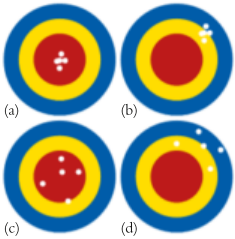


Figura A.3 I fori in questi bersagli rappresentano misurazioni (a) precise e accurate, (b) precise ma non accurate, (c) non precise ma accurate, (d) non precise e non accurate.

Per essere certi dei dati da loro ottenuti, gli scienziati solitamente ripetono le misurazioni diverse volte, calcolano il valore medio, e determinano la precisione e l'accuratezza delle loro misurazioni.

La **precisione** di una misura dipende da quanto i valori tratti da misurazioni ripetute si avvicinano l'uno all'altro.
L'**accuratezza** di una serie di misurazioni dipende da quanto il loro valore medio si avvicina al valore vero (o accettato come tale).

La Figura A.3 distingue tra precisione e accuratezza: anche misure precise possono fornire valori non accurati.

Il più delle volte le misurazioni si accompagnano a due tipi di errori. Un **errore sistematico** è quello presente in ciascuna serie di misurazioni ripetute. Per esempio, una bilancia di laboratorio potrebbe non essere tarata correttamente, e quindi tutte le masse misurate sarebbero o troppo alte o troppo basse. Supponete di impiegare quella bilancia per misurare la massa di un campione d'argento: anche se sarebbe corretto riportare i valori delle vostre misurazioni con una precisione di cinque cifre significative (come nel valore 5,0450 g), la massa trovata per il campione sarebbe comunque inaccurata. In linea di principio, gli errori sistematici possono essere individuati e corretti, ma spesso finiscono per non essere rilevati e in pratica possono essere difficili da identificare. Un **errore casuale** è un errore che varia casualmente sia per entità sia per segno (in più o in meno) e, nel corso di una serie di osservazioni, potrebbe perfino tendere mediamente a zero. Un esempio potrebbe essere dato dall'effetto di una corrente d'aria che faccia alzare o abbassare un poco il piatto della bilancia, aumentando o diminuendo a caso le misure della massa. Gli scienziati si sforzano di minimizzare gli errori casuali effettuando molte osservazioni e prendendo la media dei risultati.

Riflessione In che modo gli scienziati possono identificare ed eliminare gli errori sistematici?

La precisione delle misure indica quanto esse sono prossime le une alle altre; l'accuratezza delle misure indica quanto sono vicine al valore vero.

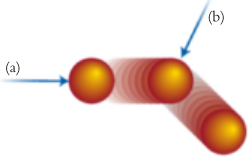


Figura A.4 (a) Se una forza agisce nella direzione dello spostamento, la velocità (il suo modulo, cioè la sua grandezza) cambia, mentre non si modifica la direzione del moto. (b) La direzione dello spostamento può essere modificata senza influire sulla grandezza della velocità applicando la forza lungo una direzione appropriata. Sia l'uno sia l'altro cambiamento della velocità corrispondono a un'accelerazione.

A.3 La forza

La **velocità**, **v**, vale a dire il tasso di variazione della posizione, si caratterizza per grandezza (riportata, in unità SI, in metri per secondo, $m \cdot s^{-1}$), direzione e verso[1]. L'**accelerazione**, *a*, è il tasso di variazione della velocità: una particella che si muova lungo una traiettoria rettilinea a velocità costante non accelera (la velocità è invariata sia per grandezza, sia per direzione e verso), mentre una particella che si muova a velocità costante lungo una traiettoria circolare (moto circolare uniforme) accelera, perché direzione e verso della velocità variano a ogni istante (Figura A.4). Nelle unità SI, l'accelerazione è indicata in metri per secondo al quadrato ($m \cdot s^{-2}$).

Una **forza**, *F*, è un'influenza capace di modificare lo stato di moto di un oggetto. Per fare un esempio, esercitiamo una forza per aprire una porta, per farla ruotare sui cardini, ed esercitiamo una forza su un pallone quando lo colpiamo con un calcio. In base alla seconda legge del moto di Newton, un oggetto che sperimenti una forza viene accelerato proporzionalmente alla forza subita:

$$\text{accelerazione} \propto \text{forza} \quad \text{ossia} \quad a \propto F$$

e più specificamente

$$a = \frac{F}{m}$$

dove *m* è la massa del corpo. Quindi, a parità di forza applicata, un corpo più pesante subisce un'accelerazione minore di un corpo più leggero. Questa rela-

1. Grandezze come la velocità si dicono *vettoriali*. La grandezza dei vettori ne individua il *modulo*. L'inglese dispone di due termini: *velocity* è il vettore velocità, comprensivo di tutte le sue caratteristiche, *speed* è il modulo della velocità, cioè la variazione della posizione nel tempo a prescindere dalla direzione e dal verso. Per di più il termine inglese *direction* corrisponde sia alla direzione sia al verso. [N.d.T.]

zione, chiamata **seconda legge di Newton del moto**, o secondo principio della dinamica, viene scritta normalmente nella forma:

$$\text{forza} = \text{massa} \times \text{accelerazione} \quad \text{ossia} \quad F = ma \tag{2}$$

Da questa relazione segue che l'unità derivata SI della forza, essendo la massa espressa in kilogrammi e l'accelerazione in metri per secondi al quadrato, è $1\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$. Questa unità derivata è di uso così comune che le è stato assegnato un nome speciale, 1 newton, con simbolo 1 N. Cioè, $1\ \text{N} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$. Una forza di 1 N è approssimativamente uguale alla spinta gravitazionale che si esercita su una piccola mela (100 g) appesa a un ramo.

L'accelerazione, cioè il tasso di variazione della velocità, è proporzionale alla forza applicata.

A.4 L'energia

Per **lavoro** si intende *lo spostamento di un oggetto contro una forza opponente*, e la sua grandezza è il prodotto dell'intensità della forza opponente per la distanza percorsa dall'oggetto nel suo spostamento:

$$\text{lavoro fatto} = \text{forza} \times \text{distanza}$$

Dato che la forza è espressa in newton e la distanza in metri, l'unità SI del lavoro è 1 N·m, ossia $1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. Questa combinazione di unità fondamentali è ancora più comune, in chimica, del newton stesso ed è chiamata 1 joule, con simbolo 1 J. Quindi, $1\ \text{J} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. Ciascun battito del nostro cuore corrisponde a circa 1 J di lavoro.

L'**energia** è l'*attitudine a compiere lavoro*. Perciò occorre energia per compiere il lavoro di sollevare un peso a una certa altezza, o quello di far fluire una corrente elettrica lungo un circuito. Quanto maggiore è l'energia di un oggetto, tanto più grande è la sua capacità di effettuare lavoro. Per sollevare dal pavimento al piano del tavolo (circa 0,97 m) un libro della massa di 2,0 kg, occorrono circa 19 J (Figura A.5). Dato che le variazioni energetiche che accompagnano le trasformazioni chimiche sono tendenzialmente dell'ordine delle migliaia di joule (per la quantità che si studia normalmente), nella pratica chimica è più comune l'uso del kilojoule (kJ, dove $1\ \text{kJ} = 10^3\ \text{J}$).

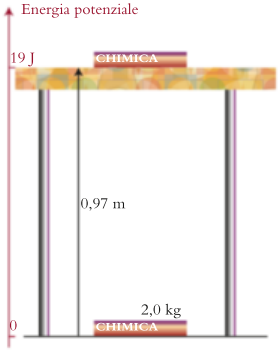


Figura A.5 L'energia necessaria a sollevare il libro che state leggendo dal pavimento fino al piano del tavolo è approssimativamente di 19 J. La stessa energia si libererebbe se il libro cadesse sul pavimento da quell'altezza.

È utile sapere che... i nomi delle unità di misura derivanti da nomi propri di persona sono sempre riportati con l'iniziale minuscola (per esempio, joule) mentre per le loro abbreviazioni si utilizzano sempre lettere maiuscole (come J per joule).

In chimica, sono importanti tre forme di energia: l'energia cinetica, l'energia potenziale e l'energia elettromagnetica. L'**energia cinetica**, E_k, coincide con l'energia che un corpo possiede in virtù del proprio moto. Per un corpo di massa m in moto alla velocità v, l'energia cinetica risulta

$$E_k = \tfrac{1}{2} m v^2 \tag{3}$$

Un corpo pesante in moto veloce possiede energia cinetica elevata. Un corpo a riposo (fermo, $v = 0$) non possiede alcuna energia cinetica.

ESEMPIO A.2 **Il calcolo dell'energia cinetica**

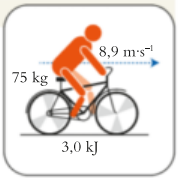
Gli atleti possono spendere molta energia in una gara, non solo durante il movimento vero e proprio, ma anche nel processo di iniziare tale movimento. Supponete di essere un fisiologo dello sport che sta studiando l'energia messa in gioco nelle gare ciclistiche. Dovete conoscere l'energia implicata in ciascuna fase della corsa. Quanta energia occorre per accelerare una persona e una bicicletta (massa complessiva 75 kg) fino a $8{,}9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ con partenza da fermi e ignorando attrito e resistenza del vento?

STRATEGIA Bisogna stabilire quanta energia si deve fornire per raggiungere l'energia cinetica corrispondente alla velocità finale del ciclista.

RISOLUZIONE

Da $E_K = 1/2\ mv^2$,

$$E_K = \frac{1}{2} \times (75\ \text{kg}) \times (8{,}9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2$$
$$= 3{,}0 \times \underbrace{10^3}_{\text{k}}\ \underbrace{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}_{\text{J}} = 3{,}0\ \text{kJ}$$



CONCLUSIONE È necessaria un'energia minima di 3,0 kJ. In presenza di attrito e di resistenza del vento è necessaria una energia maggiore.

Autoesame A.4A Calcolate l'energia cinetica di una palla di massa 0,050 g in moto a 25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

[*Risposta*: 16 J]

Autoesame A.4B Calcolate l'energia cinetica di un libro (massa 1,5 kg) un istante prima che cada dal tavolo sul vostro piede (velocità finale 3,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Esercizi correlati A.35, A.36

O L'energia potenziale si indica anche comunemente con *V*. Il *campo* è una regione entro la quale si esercita una forza.

L'**energia potenziale**, E_P, di un oggetto è l'energia che esso possiede in virtù della propria posizione in un campo di forza. Non esiste, in proposito, un'unica formula, perché l'energia potenziale dipende dalla natura delle forze applicate all'oggetto. Due casi, tuttavia, ricoprono speciale importanza in chimica: l'energia potenziale gravitazionale (relativa a una particella posta nel campo di gravità) e l'energia potenziale di Coulomb (relativa a una particella carica in un campo elettrostatico).

Un corpo di massa m posto ad altezza h dalla superficie terrestre possiede un'energia potenziale gravitazionale di

$$E_P = mgh \qquad (4)$$

in relazione all'energia potenziale che possederebbe sulla superficie terrestre stessa (Figura A.6), dove g è l'**accelerazione di gravità** (altrimenti detta di *caduta libera*). Il valore di g dipende da dove ci si trova, anche se nella maggior parte dei luoghi abitati sulla superficie della Terra g è prossima al «valore standard» di 9,81 $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, e nei calcoli di questo testo ci serviremo sempre di tale valore. L'Equazione 4 mostra che quanto più elevata è l'altezza dell'oggetto, tanto maggiore è la sua energia potenziale gravitazionale. Per esempio, un libro posto sul piano di un tavolo possiede un'energia potenziale maggiore di quando è posto sul pavimento.

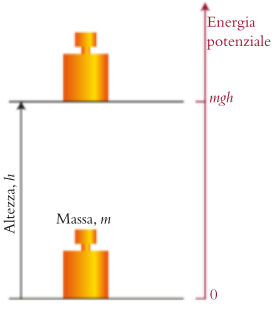


Figura A.6 L'energia potenziale di una massa m immersa nel campo di gravità è proporzionale alla sua altezza h al di sopra di un punto (in questo caso, la superficie della Terra) che si presuppone corrispondere allo zero dell'energia potenziale.

È utile sapere che... talvolta potrà capitarvi di incontrare l'energia cinetica denotata come EK e quella potenziale come EP. Nella pratica più recente vige la convenzione di utilizzare un'unica lettera per indicare una quantità fisica (se necessario si ricorre ai pedici).

ESEMPIO A.3 **Il calcolo dell'energia potenziale gravitazionale**

Uno sciatore di massa di 65 kg sale su una seggiovia che lo porta, dal punto di partenza dell'impianto di risalita, 1164 m più in alto. Di quanto cambia l'energia potenziale dello sciatore?

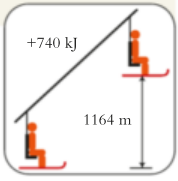
PREVISIONE Quando una massa di 1 kg viene innalzata di 1 m sulla superficie della Terra, acquista quasi 10 J di energia potenziale. In questo esempio, 65 kg sono innalzati di oltre 1000 m, quindi vi dovete attendere che l'aumento di energia potenziale sia maggiore di 650 kJ.

STRATEGIA Ai fini del calcolo, si suppone che l'energia potenziale dello sciatore sia nulla alla base dell'impianto di risalita, quindi si calcola l'energia potenziale all'altezza di arrivo della seggiovia.

RISOLUZIONE Rispetto al valore che lo sciatore aveva al punto di partenza della seggiovia, in cima all'impianto di risalita l'energia potenziale è divenuta:

da $E_p = mgh$,

$E_p = (65\ \text{kg}) \times (9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \times (1164\ \text{m})$
$= 7{,}4 \times 10^5\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = +740\ \text{kJ}$



CONCLUSIONE Come previsto, la differenza di energia potenziale è maggiore di 650 kJ.

Autoesame A.5A Quale sarà, rispetto al pavimento, l'energia potenziale gravitazionale di un libro della massa di 2,0 kg che si trovi su un tavolo all'altezza di 0,82 m?

[*Risposta*: 16 J]

Autoesame A.5B Quanta energia si deve investire nel trasporto di una lattina di aranciata (0,350 kg) in cima a un grattacielo di 443 m?

Esercizi correlati A.37–A.39

L'energia dovuta alle attrazioni e alle repulsioni tra cariche elettriche ha grande importanza in chimica, la quale ha a che fare con elettroni, nuclei atomici e ioni, tutti carichi. L'**energia potenziale di Coulomb** (elettrostatica) di una particella di carica Q_1 posta alla distanza r da una seconda particella di carica Q_2 è proporzionale alle due cariche e inversamente proporzionale alla distanza che le separa:

$$E_p = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (5)$$

In questa espressione, che vale se le due cariche sono separate dal vuoto, ε_0 è una costante fondamentale detta *permettività nel vuoto*, o *costante dielettrica nel vuoto*, il cui valore è $8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}$: quando la carica è espressa in coulomb (C, unità SI di carica elettrica) e la distanza in metri (m), l'energia risulta espressa in joule. La carica di un elettrone è $-e$, con $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C, la «carica fondamentale».

Che cosa ci dice questa equazione? Col tendere all'infinito della distanza tra due particelle, l'energia potenziale di Coulomb tende ad annullarsi. Se le particelle hanno la medesima carica – nel caso in cui siano, per esempio, due elettroni – il numeratore Q_1Q_2 e, di conseguenza, la stessa E_p, saranno positivi, così l'energia potenziale si *innalzerà* (divenendo più fortemente positiva) con l'avvicinarsi delle particelle (con il diminuire di r). Nel caso in cui la carica delle particelle abbia segno contrario – per esempio un elettrone (che ha carica negativa) e un nucleo atomico (che ha carica positiva) – il numeratore e, conseguentemente, l'energia potenziale E_p, avranno segno negativo e l'energia potenziale *diminuirà* (in questo caso, diventerà più negativa) con l'avvicinarsi delle particelle l'una all'altra (Figura A.7).

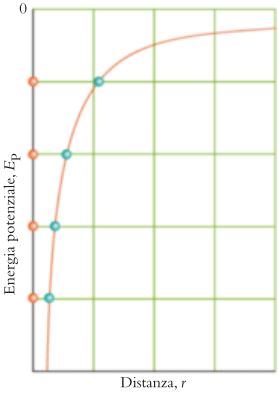


Figura A.7 La variazione dell'energia potenziale elettrostatica (coulombiana) di due cariche di segno contrario (una rappresentata dal cerchio rosso, l'altra dal cerchio verde) al variare della loro distanza. Si vede che l'energia potenziale diminuisce con l'avvicinarsi delle cariche l'una all'altra.

Quella che abbiamo chiamato «energia elettromagnetica» è l'energia del **campo elettromagnetico**, per esempio quella trasportata nello spazio dalle onde radio, da quelle luminose o dai raggi X. Il campo elettromagnetico è generato dall'accelerazione delle particelle cariche e consta di un **campo elettrico** oscillante e di un **campo magnetico** anch'esso oscillante (Figura A.8). La distinzione fondamentale sta nel fatto che il campo elettrico influisce sulle particelle cariche, siano esse ferme o in moto, mentre il campo magnetico influisce solamente sulle particelle cariche in movimento. Il campo elettromagnetico sarà trattato più in dettaglio nel Capitolo 1A.

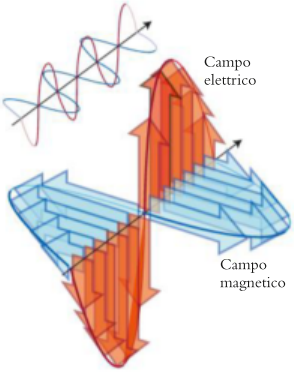


Figura A.8 Il campo elettromagnetico oscilla nel tempo e nello spazio. Il campo magnetico è perpendicolare a quello elettrico. La lunghezza della freccia in un punto qualsiasi rappresenta la forza del campo in quel punto, mentre la sua orientazione ne rappresenta la direzione. I due campi sono entrambi perpendicolari alla direzione di propagazione della radiazione.

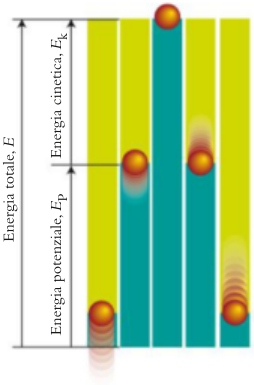


Figura A.9 L'energia cinetica (rappresentata dall'altezza della barra in verde chiaro) e l'energia potenziale sono interconvertibili, ma la loro somma (l'altezza totale della barra) rimane costante in assenza di influenze esterne, per esempio la resistenza dell'aria. Una palla lanciata verso l'alto dal suolo perde energia cinetica rallentando, però acquista energia potenziale. L'inverso accade mentre ricade verso il suolo.

L'**energia totale**, E, di una particella ammonta alla somma della sua energia cinetica e della sua energia potenziale:

$$\text{Energia totale} = \text{energia cinetica} + \text{energia potenziale, ossia } E = E_k + E_p \quad (6)$$

Una prerogativa importantissima dell'energia totale di un oggetto è che, in assenza di influenze esterne, essa si mantiene costante. Riassumiamo tale osservazione dicendo appunto che *l'energia si conserva*. Energia cinetica ed energia potenziale possono convertirsi l'una nell'altra, ma per un dato oggetto, che sia grande come un pianeta o minuscolo come un atomo, la loro somma rimane costante. Per esempio, inizialmente una palla lanciata verso l'alto ha una certa energia cinetica ed energia potenziale zero. Giunta al culmine del proprio volo avrà energia cinetica zero e una certa energia potenziale; nel ridiscendere al suolo, però, la sua energia cinetica aumenta via via, mentre la sua energia potenziale tende ad annullarsi. In ciascun punto della discesa l'energia *totale* sarà quella stessa che la palla possedeva all'inizio (Figura A.9). Nel colpire la superficie terrestre la palla non sarà più isolata, e la sua energia si dissiperà sotto forma di **agitazione termica**, il moto caotico degli atomi e delle molecole. Se sommassimo tutte le energie cinetiche e tutte le energie potenziali, troveremmo che l'energia della Terra è aumentata esattamente della stessa quantità che la palla ha ceduto. Non si è mai osservata alcuna eccezione alla **legge di conservazione dell'energia**, cioè al fatto che l'energia non si può creare né distruggere. Una regione dell'universo, poniamo un atomo, può perdere energia, ma quell'energia dovrà averla acquistata un'altra regione.

I chimici fanno spesso riferimento ad altri due tipi di energia. Il termine **energia chimica** si riferisce alla variazione di energia che accompagna lo svolgimento di una reazione chimica, come la combustione. L'«energia chimica» non è una forma speciale di energia: è semplicemente un nome più corto per indicare la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le sostanze che partecipano alla reazione, incluse le energie dei loro elettroni. Il termine **energia termica** è un'altra abbreviazione utilizzata per indicare la somma delle energie cinetiche e potenziali derivanti dal moto termico degli atomi, degli ioni e delle molecole.

Il lavoro è lo spostamento compiuto contro una forza opponente. L'energia è l'attitudine a compiere lavoro. L'energia cinetica è ascrivibile al moto, l'energia potenziale alla posizione. Il campo elettromagnetico trasporta energia attraverso lo spazio.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* A?

Avete imparato come usare e riportare i valori delle misurazioni, come manipolare le unità, e come indicare i risultati dei calcoli con il numero corretto di cifre significative. Inoltre, vi sono stati presentati i concetti di forza e di energia e avete imparato come distinguere l'energia cinetica e l'energia potenziale.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Riconoscere il carattere chimico o fisico, intensivo o estensivo, delle proprietà.
- ☐ **2.** Effettuare conversioni tra unità di misura (Esempio A.1).
- ☐ **3.** Calcolare l'energia cinetica di un oggetto (Esempio A.2).
- ☐ **4.** Calcolare l'energia potenziale gravitazionale di un oggetto (Esempio A.3).
- ☐ **5.** Scrivere l'espressione dell'energia potenziale di Coulomb tra cariche elettriche.

FONDAMENTI A Esercizi

A.1 Nel paragrafo *Introduzione e orientamento* è presentata la distinzione tra leggi e ipotesi. Quali delle seguenti affermazioni sono correttamente definibili come «leggi»? (a) Il volume di un gas aumenta quando esso viene riscaldato a pressione costante. (b) Il sodio reagisce con il cloro per produrre cloruro di sodio. (c) Le dimensioni dell'universo sono infinite. (d) Tutti i tipi di vita animale sulla Terra richiedono acqua per sopravvivere. (e) Una delle cause del riscaldamento globale è rappresentata dalla combustione del carbone.

A.2 Quali delle affermazioni dell'Esercizio A.1 sono correttamente definibili come «ipotesi»?

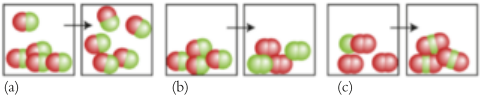
A.3 Classificate le seguenti proprietà come fisiche o chimiche: (a) gli oggetti di argento si anneriscono; (b) il colore rosso dei rubini è dovuto alla presenza di ioni di cromo; (c) il punto di ebollizione dell'etanolo è 78 °C.

A.4 Un chimico studia la trasparenza, il punto di ebollizione e l'infiammabilità dell'esano, un componente dell'acquaragia. Quali delle suddette proprietà sono fisiche e quali chimiche?

A.5 Individuate nelle proposizioni che seguono le proprietà fisiche e le trasformazioni: «Un'infermiera ha misurato la temperatura di un campeggiatore ferito e ha acceso una stufa a propano; quando l'acqua bolle, parte del vapor d'acqua condensa sul vetro freddo della finestra».

A.6 Individuate le proprietà chimiche e le trasformazioni nelle proposizioni che seguono: «Il rame è un elemento rosso-bruno ottenuto dai minerali a base di solfuro di rame, riscaldandoli all'aria, con la conseguente formazione dell'ossido di rame. Il riscaldamento dell'ossido di rame con carbonio produce rame impuro, che si usa purificare per elettrolisi».

A.7 Nei contenitori di seguito raffigurati, le sfere verdi rappresentano gli atomi di un elemento, le rosse gli atomi di un secondo elemento. In ciascun caso stabilite se viene rappresentata una trasformazione chimica o fisica.



(a) (b) (c)

A.8 Quale contenitore dell'Esercizio A.7 mostra una sostanza che potrebbe essere un gas?

A.9 Dite se le proprietà seguenti sono intensive o estensive: (a) la temperatura di ebollizione dell'acqua; (b) il colore del rame; (c) l'umidità dell'atmosfera; (d) l'intensità della luce emessa dal fosforo ardente.

A.10 Dite se le proprietà seguenti sono intensive o estensive: (a) il calore prodotto dalla combustione della benzina; (b) il volume della benzina; (c) il prezzo della benzina; (d) la pressione dell'aria in uno pneumatico.

A.11 Le seguenti unità possono suonare strane, ma erano effettivamente utilizzate nell'antichità. Supponete che siano state adottate nel SI e riscrivete ciascun valore con l'appropriato prefisso SI. (a) 1000 grani; (b) 0,01 batman; (c) 1×10^6 mutchkin.

A.12 Le seguenti unità possono suonare strane, ma erano effettivamente utilizzate dagli antichi romani. Supponete che siano state adottate nel SI e riscrivete ciascun valore con l'appropriato prefisso SI. (a) 1×10^{-12} stadi (*stadium*); (b) 1×10^2 pertiche (*pertica*); (c) 1×10^{-9} passi semplici (*gradus*).

A.13 Esprimete il volume in millilitri di un campione di 1,00 tazze di latte sapendo che 2 tazze = 1 pinta, 2 pinte = 1 quarto, 1 quarto = 0,9463525 L.

A.14 L'ångström (1 Å = 10^{-10} m) viene ancora diffusamente impiegato per riportare misure di dimensioni atomiche e molecolari. Esprimete i seguenti dati in ångström: (a) il raggio di un atomo di sodio, 180 pm (2 cifre significative, cs); (b) la lunghezza d'onda della luce gialla, 500 nm (2 cs). (c) Scrivete il fattore di conversione tra ångström e nanometri.

A.15 In un laboratorio sono state misurate due lunghezze d'onda (la lunghezza d'onda è la distanza tra due picchi successivi di un'onda). Senza impiegare la calcolatrice, decidete quale lunghezza d'onda è maggiore: (a) $5,4 \times 10^2$ μm; (b) $1,3 \times 10^9$ pm.

A.16 In un laboratorio sono state misurate le densità di due sostanza. Senza impiegare la calcolatrice, decidete quale sostanza ha la densità maggiore: 2,4 $g \cdot cm^{-3}$; (b) 2,4 $kg \cdot m^{-3}$.

A.17 Introducendo un pezzo di metallo inerte di massa 11,23 g in un cilindro graduato contenente 2,34 mL di acqua, il livello di quest'ultima si innalza a 2,93 mL. Quale risulta la densità del metallo (in grammi per centimetro cubo)?

A.18 Introducendo un pezzo di metallo inerte di massa 17,32 g in un cilindro graduato contenente 3,24 mL di acqua, il livello del liquido si innalza a 4,98 mL. Quale risulta la densità del metallo (in grammi per centimetro cubo)?

A.19 La densità del diamante è 3,51 $g \cdot cm^{-3}$ L'unità di misura internazionale (non SI) per riportare il peso dei diamanti è il «carato» (1 carato = 200 mg esattamente). Quale volume possiede un diamante di 0,750 carati?

A.20 Calcolate il volume di 1,00 oncia d'oro, sapendo che 1 oncia = 28,34953 g e utilizzando i dati dell'Appendice D.

A.21 Una beuta pesa 43,50 g quando è vuota, e 105,50 g quando è piena di acqua. Riempiendo la stessa beuta con un liquido differente la massa risulta 96,75 g. Quale è la densità del secondo liquido?

A.22 Quale volume (in centimetri cubi) di piombo (densità 11,3 $g \cdot cm^{-3}$) presenta la stessa massa di un frammento di sequoia di 215 cm^3 (densità 0,38 $g \cdot cm^{-3}$)?

A.23 Le navicelle spaziali sono in genere rivestite di alluminio per schermare le radiazioni. Per una schermatura adeguata il rivestimento deve avere 20 g di alluminio per centimetro quadro. Utilizzate i dati dell'Appendice D per calcolare lo spessore del rivestimento.

A.24 Supponete che l'intera massa di un atomo si concentri nel suo nucleo, una sfera di raggio $1,5 \times 10^{-5}$ pm. (a) Se la massa dell'atomo di carbonio è $2,0 \times 10^{-23}$ g, quale densità presenta il nucleo del carbonio? Il volume della sfera è $4/3\pi r^3$, dove r è il raggio. (b) Quale sarebbe il raggio della Terra se la si comprimesse fino alla stessa densità di un nucleo di carbonio? (Il raggio medio del pianeta è $6,4 \times 10^3$ km, la sua densità media 5,5 $g \cdot cm^{-3}$.)

A.25 Con quante cifre significative si deve riportare il risultato del seguente calcolo?

$$\frac{51,875 \times 1,700}{50,4 + 207,2}$$

A.26 Con quante cifre significative si deve riportare il risultato del seguente calcolo?

$$\frac{64\,500 \times 0{,}001\,962}{3{,}02 - 1{,}007}$$

A.27 Con quante cifre significative si deve riportare il risultato del seguente calcolo?

$$\frac{0{,}082\,06 \times (27{,}015 + 1{,}2)}{3{,}25 \times 7{,}006}$$

A.28 Con quante cifre significative si deve riportare il risultato del seguente calcolo?

$$\frac{(604{,}01 + 0{,}53) \times 321{,}81 \times 0{,}001\,80}{3{,}530 \times 10^{-3}}$$

A.29 Utilizzate i fattori di conversione dell'Appendice 1B e quelli riportati alla fine del volume per effettuare le seguenti conversioni: (a) 4,82 mm in pm; (b) 1,83 mL·min^{-1} in mm^3·s^{-1}; (c) 1,88 ng in kg; (d) 2,66 g·cm^{-3} in kg·m^{-3}; (e) 0,044 g·L^{-1} in mg·cm^{-3}.

A.30 Utilizzate i fattori di conversione dell'Appendice 1B per effettuare le seguenti conversioni: (a) 36 L in m^3; (b) 45 g·L^{-1} in mg·mL^{-1}; (c) 1,54 mm·s^{-1} in nm·μs^{-1}; (d) 7,01 cm·s^{-1} in km·h^{-1}.

A.31 Si è misurata con due diversi metodi la densità di un metallo. Calcolatela in entrambi i casi e dite quale misura è più precisa. (a) Si sono misurate le dimensioni di un blocco regolare del metallo in 1,10 cm × 0,531 cm × 0,212 cm, stabilendone la massa in 0,213 g. (b) Si è constatato che la massa di un cilindro pieno d'acqua fino a 19,65 mL è di 39,753 g. Si è immerso nell'acqua un pezzo del metallo e il livello dell'acqua si è innalzato a 20,37 mL e la massa del cilindro è risultata 41,003 g.

A.32 Nel corso di quattro esperimenti un chimico ha stabilito che la densità del magnesio è 1,68 g·cm^{-3}, 1,67 g·cm^{-3}, 1,69 g·cm^{-3}, 1,69 g·cm^{-3}. In un altro laboratorio, un altro chimico ripetendo le misure ha ottenuto i seguenti valori: 1,72 g·cm^{-3}, 1,63 g·cm^{-3}, 1,74 g·cm^{-3}, 1,86 g·cm^{-3}. Il valore accettato per la densità del metallo è 1,74 g·cm^{-3}. Confrontate la precisione e l'accuratezza dei due insiemi di dati.

A.33 I punti di riferimento di una nuova scala di temperatura espressa in °X sono le temperature di congelamento e di ebollizione dell'acqua, posti uguali a 50 °X e 250 °X, rispettivamente. (a) Ricavate una formula per convertire le temperature della scala Celsius nella nuova scala. (b) Convertite in °X la temperatura ambiente confortevole di 22 °C.

A.34 Quando Anders Celsius propose la sua scala, pose 100 come punto di congelamento dell'acqua e 0 come punto di ebollizione. (a) A quale temperatura corrisponderebbero 25 °C su quella scala? (b) A quale temperatura corrisponderebbero invece 98,6 °F?

A.35 La massima velocità al suolo di una gallina è 14 km·h^{-1}. Calcolate l'energia cinetica di una gallina di massa 4,2 kg che attraversi una strada a tale velocità.

A.36 Marte orbita intorno al Sole a 25 km·s^{-1}, velocità orbitale che una navicella spaziale dovrebbe raggiungere nel tentativo di atterrare su quel pianeta. Se la massa della nave spaziale è 3,6 × 10^5 kg, quale sarebbe la sua energia cinetica nel momento in cui il veicolo raggiungesse la velocità di Marte?

A.37 Nel fare il proprio ingresso in città un veicolo di massa 2,8 t rallenta da 100 km·h^{-1} a 50 km·h^{-1}. Quanta energia sarebbe stato possibile recuperare invece di disperderla in forma di calore? A quale altezza, trascurando l'attrito e le altre possibili perdite, quell'energia avrebbe potuto spingere il veicolo lungo il pendio di un colle?

A.38 Qual è l'energia minima che deve consumare un giocatore di rugby per calciare un pallone di massa di 0,51 kg sopra la porta alta 3,0 m?

A.39 Si dice spesso che l'unico esercizio che molte persone fanno consiste nel portare la forchetta alle labbra. Quanta energia consumiamo per sollevare una forchetta piena, di massa 40,0 g, a un'altezza di 0,50 m, 30 volte nel corso di un pasto?

A.40 Calcolate l'energia che si libera portando un elettrone da distanza infinita a 53 pm da un protone. (Tale distanza è la più probabile per quanto riguarda l'elettrone e il nucleo dell'atomo di idrogeno.) L'energia effettivamente liberata quando un elettrone e un protone formano un atomo di idrogeno ammonta a 13,6 elettronvolt (eV; 1 eV = 1,602 × 10^{-19} J). Giustificate la discrepanza.

A.41 L'espressione $E_p = mgh$ vale soltanto in vicinanza della superficie terrestre. L'espressione generale valida per l'energia potenziale di una massa m alla distanza R dal centro della Terra (alla quale spetta la massa m_T) è $E_p = -Gm_Tm/R$. Scrivete $R = R_T + h$, dove R_T è il raggio della Terra; dimostrate che, quando sia $h \ll R_T$, tale espressione generale si riduce a quella del caso speciale, e trovate il modo di esprimere g. Avrete bisogno dello sviluppo in serie $(1 + x)^{-1} = 1 - x + \ldots$.

A.42 L'espressione dell'energia potenziale coulombiana rassomiglia da vicino a quella generale dell'energia potenziale gravitazionale fornita nell'Esercizio A.41. Esiste un'espressione che somigli a $E_p = mgh$ per la variazione di energia potenziale di un elettrone che si trovi a grandissima distanza da un protone e venga spostato di un piccolo tratto h? Trovate l'espressione della forma $E_p = egh$ esprimendo in modo appropriato g, sulla base dello stesso procedimento dell'Esercizio A.41.

B Elementi e atomi

La scienza aspira alla semplicità. Nonostante la complessità del mondo ci appaia senza limiti, tale complessità scaturisce da un fondo di semplicità che la scienza si sforza di descrivere. La chimica prova che tutto quanto ci circonda – monti, alberi, persone, computer, cervelli, cemento, mari – è in realtà costituito da una manciata di entità semplici.



Figura B.1 Campioni di elementi comuni. Partendo in senso orario dal bromo, liquido rosso-bruno, incontriamo il mercurio, liquido argenteo e i solidi iodio, cadmio, fosforo rosso e rame. (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)



Figura B.2 John Dalton (1766-1844), il maestro di scuola inglese che si avvalse di esperimenti quantitativi per sostenere che la materia è costituita da atomi. (Photos.com/Getty Images.)

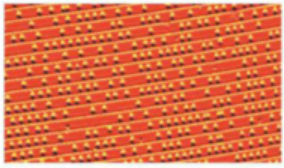


Figura B.3 Sulla superficie di un solido è possibile osservare i singoli atomi sotto forma di «gobbe» grazie alla tecnica detta microscopia a scansione per effetto tunnel (STM). L'immagine mostra come sia possibile immagazzinare dati nei singoli atomi. Le sfere gialle sono atomi di silicio disposti su una superficie di atomi di oro e di silicio secondo uno schema che può essere letto da un microscopio STM. Queste minuscole schede possono immagazzinare un'ampia mole di informazioni.(Franz Himpsel/University of Wisconsin/ Science Source.)

Tale era già l'idea dei greci antichi, i quali supponevano che esistessero quattro elementi – terra, aria, fuoco e acqua – atti a produrre, combinati nelle giuste proporzioni, tutte le altre sostanze. Il loro concetto di elemento non era dissimile dal nostro, ma, sulla base dell'esperienza, oggi sappiamo che esistono di fatto oltre 100 elementi i quali, in varie combinazioni, costituiscono tutta la materia del nostro pianeta (Figura B.1).

B.1 Gli atomi

I greci si chiedevano che cosa potesse accadere continuando a suddividere la materia in frammenti sempre più piccoli. Sarebbe esistito un momento nel quale sarebbero stati costretti ad arrestarsi perché i frammenti non avrebbero più avuto le stesse proprietà dell'intero, o avrebbero potuto continuare a suddividere all'infinito? Noi sappiamo che vi è un momento nel quale dobbiamo fermarci, cioè la materia è costituita da particelle quasi inimmaginabilmente minuscole. La più piccola particella di un elemento che possa esistere si chiama **atomo**. La storia dell'evoluzione del moderno modello dell'atomo illustra assai efficacemente il modo di costruire e di rivedere i modelli della scienza e sarà compiutamente trattata nel Focus 1.

La prima convincente argomentazione a sostegno degli atomi fu opera, nel 1807, del maestro elementare e chimico John Dalton (Figura B.2), il quale misurò il rapporto tra le masse degli elementi che si combinano a formare le sostanze che oggi definiamo «composti» (vedi *Fondamenti* C) e constatò che tali rapporti mostravano alcuni schemi di regolarità. Egli si accorse, per esempio, che in qualsiasi campione di acqua vi erano 8 g di ossigeno per ogni grammo di idrogeno e che in un altro composto dei due elementi (il perossido di idrogeno, o acqua ossigenata) erano presenti 16 g di ossigeno per ogni grammo di idrogeno. Questi dati indussero Dalton a formulare la sua **ipotesi atomica**:

1. tutti gli atomi di un dato elemento sono identici;
2. gli atomi di elementi diversi possiedono massa differente;
3. un composto è una specifica combinazione di atomi di più di un elemento;
4. in una reazione chimica gli atomi non vengono creati o distrutti, ma semplicemente cambiano *partner* dando luogo a nuove sostanze.

La strumentazione di cui oggi si dispone fornisce prove più dirette dell'esistenza degli atomi (Figura B.3). Non vi è ormai alcun dubbio che gli atomi esistano e che costituiscano le unità basilari degli elementi, anzi i chimici basano sulla loro esistenza la stessa definizione di elemento: un **elemento** è una sostanza com-

Il nome *atomo* deriva dal termine greco che significa «indivisibile».

Come vedremo nel Paragrafo B.3, il primo assunto di Dalton in seguito dovette essere modificato, in quanto oggi sappiamo che gli atomi di un elemento non sono esattamente identici, dato che possono avere una massa lievemente diversa.

L'Appendice 2D riporta il nome e il simbolo chimico degli elementi e indica l'origine della denominazione.

posta da un unico tipo di atomi. Nel 2016 erano già stati scoperti o creati 118[2] elementi, anche se, in taluni casi, in quantità molto piccole. Per esempio, quando fu realizzato l'elemento 110, se ne produssero due soli atomi, e anche quelli non sopravvissero, prima di disintegrarsi, che per una brevissima frazione di secondo.

Tutta la materia consta di varie combinazioni di forme semplici dette elementi chimici. Un elemento è una sostanza costituita da un unico tipo di atomi.

B.2 Il modello nucleare

In base all'attuale **modello nucleare**, un atomo è costituito da un piccolo **nucleo** carico positivamente, responsabile quasi per intero della sua massa, circondato di **elettroni** carichi negativamente (e^-). Paragonato alle dimensioni del nucleo (circa 10^{-14} m di diametro) lo spazio occupato dagli elettroni è enorme (circa 10^{-9} m di diametro, centomila volte maggiore). Se il nucleo atomico fosse grande come un moscerino al centro di un campo di baseball, lo spazio occupato dagli elettroni che lo circondano sarebbe grande come l'intero stadio (Figura B.4).

La carica negativa degli elettroni compensa ed elide esattamente quella positiva del nucleo centrale, di conseguenza un atomo è elettricamente neutro (privo di carica netta). Poiché ogni elettrone porta una singola carica negativa, il nucleo contiene una particella carica positivamente per ogni elettrone circostante (questo fatto è confermato sperimentalmente). Queste particelle positive si chiamano **protoni** (simbolo: p), e le loro proprietà sono riportate nella Tabella B.1. Ogni protone è quasi 2000 volte più pesante di un elettrone.



Figura B.4 Immaginate una mosca al centro dello stadio: sarebbe la dimensione relativa del nucleo atomico se l'atomo stesso fosse ingrandito fino ad acquistare le dimensioni dell'intero stadio. (Walter Schmid/The Image Bank/Getty Images.)

Il numero dei protoni presenti nel nucleo di un elemento si dice **numero atomico**, Z, dell'elemento stesso. Per esempio, l'idrogeno ha $Z = 1$, cioè il nucleo dell'atomo di idrogeno comprende un unico protone; l'elio ha $Z = 2$, e il suo nucleo contiene perciò 2 protoni. Henry Moseley, un giovane scienziato inglese, fu il primo a determinare in modo inequivocabile i numeri atomici, poco tempo prima di cadere al fronte durante la prima guerra mondiale. Moseley sapeva che gli elementi bombardati con elettroni molto veloci (i raggi catodici dell'esperimento di Thomson, capitolo 1) emettono raggi X, e scoprì che le proprietà dei raggi X emessi da un elemento dipendono dal suo numero atomico; studiando la radiazione X di numerosi elementi egli fu in grado di determinare il loro valore di Z. Dopo di allora è stato determinato il numero atomico di tutti gli elementi conosciuti (se ne veda l'elenco nell'Appendice 2D).

Tabella B.1
Proprietà delle particelle subatomiche di rilievo in chimica

Particella	Simbolo	Carica/e*	Massa, kg
Elettrone	e^-	-1	$9{,}109 \times 10^{-31}$
Protone	p	$+1$	$1{,}673 \times 10^{-27}$
Neutrone	n	0	$1{,}675 \times 10^{-27}$

* Le cariche vengono riportate come multipli della carica fondamentale, che nelle unità SI è $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C (vedi Appendice 1B).

I progressi tecnici raggiunti nella prima parte del ventesimo secolo consentirono di realizzare lo **spettrometro di massa**, uno strumento atto a determinare la massa atomica (Figura B.5). La spettrometria di massa è servita a determinare la massa degli atomi di tutti gli elementi. Sappiamo, per esempio, che la massa dell'atomo di idrogeno è $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg e che quella dell'atomo di carbonio è $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg. Anche gli atomi più pesanti non superano 5×10^{-25} kg circa. Nota la massa di un singolo ato-

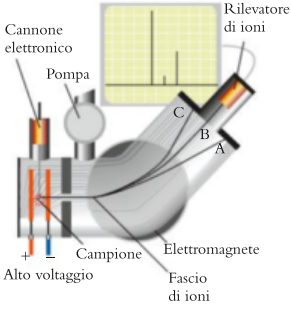


Figura B.5 Per misurare la massa degli atomi si fa uso dello spettrometro di massa. Gli elettroni escono da un cannone elettronico e passano attraverso un campo magnetico, accelerati da una differenza di potenziale. Una pompa rimuove l'aria. Variando l'intensità del campo magnetico la traiettoria degli ioni accelerati passa da A a C. Quando essa coincide con B il rilevatore di ioni invia un segnale al registratore. La massa dello ione è proporzionale all'intensità del campo magnetico necessario a spostare il raggio in posizione tale da colpire il rilevatore.

2. Alla fine del 2015 la IUPAC ha concluso le verifiche relative agli elementi artificiali che completano il periodo 7 della tavola periodica. Nel corso del 2016 sono stati valutati e approvati i nomi e i simboli dei nuovi elementi dal 113 al 118:113, Nihonio, Nh; 114 Flerovio, Fl; 115, Moscovio, Mc; 116, Livermorio, Lv; 117, Tennessinio, Ts; 118, Oganessio, Og. La versione aggiornata della tavola periodica è stata ufficialmente pubblicata il 28 novembre 2016. [N.d.T.]

mo è possibile determinare il numero degli atomi presenti in una data massa dell'elemento in esame dividendo la massa del campione per quella dell'atomo.

ESEMPIO B.1 **Il calcolo del numero di atomi**

Supponete di stare preparando un campione di carbonio da impiegare come substrato per uno studio di elettronica molecolare, in cui le molecole organiche servono da componenti in un circuito elettronico. A tale scopo, vi serve conoscere quanti atomi sono presenti nel vostro campione. Quanti atomi ci sono in un pezzetto di carbonio di massa 10,0 g?

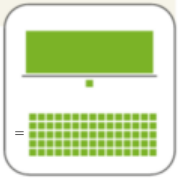
PREVISIONE Essendo gli atomi particelle molto minuscole, si prevede un numero elevatissimo.

STRATEGIA Si divide la massa del campione per quella di un singolo atomo.

RISOLUZIONE La massa di un atomo di carbonio è $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg.

Da N = (massa del campione)/(massa di un atomo)

$$N = \frac{\overbrace{1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{kg}}^{10{,}0\ \text{g}}}{1{,}99 \times 10^{-26}\,\text{kg}} = 5{,}03 \times 10^{23}$$



CONCLUSIONE Come previsto, il numero degli atomi, $5{,}03 \times 10^{23}$, è elevatissimo.

È utile notare che... abbiamo convertito la massa del campione (in grammi) nella stessa unità di misura (kilogrammi) attribuita alla massa atomica, cosicché tutte le unità si elidono nei calcoli. Spesso conviene convertire tutte le unità in unità di base del Sistema Internazionale.

Autoesame B.1A La massa di un atomo di ferro ammonta a $9{,}29 \times 10^{-26}$ kg. Quanti atomi di ferro sono presenti in un magnete di 25,0 g?

[*Risposta*: $2{,}69 \times 10^{23}$]

Autoesame B.1B Un minatore che trattava il terriccio aureo in un ruscello dell'Alaska ha raccolto 12,3 g di quei fini frammenti di oro che vanno sotto il nome di «polvere d'oro». La massa di un singolo atomo di oro è $3{,}27 \times 10^{-25}$ kg. Quanti atomi ha raccolto il minatore?

Esercizi correlati B.1-B.2

Secondo il modello nucleare dell'atomo tutta la carica positiva e quasi tutta la massa si concentrano nel minuscolo nucleo, mentre gli elettroni, aventi carica negativa, occupano la maggior parte dello spazio circostante. Il numero atomico coincide con il numero dei protoni presenti nel nucleo.

B.3 Gli isotopi

Come molto spesso accade in campo scientifico, una tecnica di misura nuova e più precisa ha aperto la strada a una scoperta fondamentale. Usando gli spettrometri di massa gli scienziati si resero conto, con grande sorpresa, che non tutti gli atomi di uno stesso elemento possiedono la stessa massa. In un campione di neon perfettamente puro, per esempio, la maggior parte degli atomi ha massa $3{,}32 \times 10^{-26}$ kg, che vale approssimativamente 20 volte la massa di un atomo di idrogeno. Altri sono circa 22 volte più pesanti dell'atomo di idrogeno e altri ancora circa 21 volte (Figura B.6). Tutti e tre i tipi di atomi presentano lo stesso numero atomico, e perciò vanno definiti come atomi di neon.

L'osservazione delle differenze ponderali (di massa) tra gli atomi di uno stesso elemento consentì agli scienziati di affinare ulteriormente il modello nucleare. Essi si resero conto che il nucleo atomico deve contenere particelle subatomi-

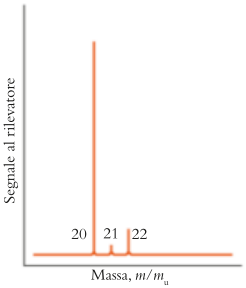


Figura B.6 Lo spettro di massa del neon. La posizione dei picchi indica la massa relativa degli atomi come multipli della costante di massa atomica m_u, e l'altezza rispecchia le proporzioni degli atomi corrispondenti a ciascun valore della massa.

che elettricamente neutre, che furono chiamate **neutroni** (n). Dato che i neutroni non hanno alcuna carica elettrica, la loro presenza non incide sulla carica nucleare né, quindi, sul numero degli elettroni perinucleari. Tuttavia, essi hanno circa la stessa massa dei protoni e quindi aumentano consistentemente la massa dell'atomo. Pertanto, un diverso numero di neutroni nel nucleo darà origine ad atomi di massa diversa, anche nel caso si tratti di atomi del medesimo elemento. Come si deduce dalla Tabella B.2, se si prescinde dalla carica neutroni e protoni sono assai simili e nel loro insieme vengono denominati **nucleoni**.

Una denominazione alternativa e migliore del numero di massa è *numero di nucleoni*.

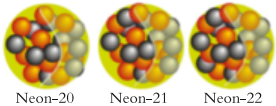
Il numero totale dei protoni e dei neutroni del nucleo costituisce il **numero di massa**, A, dell'atomo. Un nucleo che abbia numero di massa A è approssimativamente A volte più pesante dell'atomo dell'idrogeno, il cui nucleo è costituito da un solo protone. Se, dunque, sappiamo che un atomo è un certo numero di volte più pesante dell'atomo di idrogeno, siamo in grado di dedurre il numero di massa dell'atomo. Per fare un esempio, dato che la spettrometria di massa mostra che le tre varietà degli atomi del neon sono 20, 21 e 22 volte più pesanti dell'atomo di idrogeno, se ne deduce che il numero di massa delle tre specie è rispettivamente 20, 21 e 22. Sapendo che per ognuna di esse $Z = 10$, i suddetti atomi di neon devono contenere rispettivamente 10, 11 e 12 neutroni (Figura B.7).

Quando fu introdotto inizialmente, il termine «nuclide» indicava il mero nucleo; nel suo impiego moderno, si riferisce all'intero atomo.

Un atomo con uno specifico numero atomico e numero di massa è chiamato nuclide. Quindi, per esempio, sono nuclidi l'ossigeno-16 ($Z = 8$, $A = 16$) e il neon-20 ($Z = 10$, $A = 20$). Gli atomi con lo stesso numero atomico (appartenenti pertanto al medesimo elemento) ma con numero di massa diverso si dicono **isotopi** dell'elemento. Tutti gli isotopi di un elemento presentano esattamente lo stesso numero atomico, per cui possiedono lo stesso numero di protoni e di elettroni. Un isotopo si denomina scrivendone il numero di massa di seguito al nome dell'elemento, come in neon-20, neon-21 o neon-22. Il simbolo si ottiene scrivendo il numero di massa come apice alla sinistra del simbolo chimico dell'elemento, come in ^{20}Ne, ^{21}Ne e ^{22}Ne. Di tanto in tanto vi capiterà di vedere anche il numero atomico riportato a pedice, sempre alla sinistra del simbolo, come in $^{22}_{10}$Ne della Figura B.7.

Il nome *isotopo* deriva dal greco e significa «uguale luogo».

Dato che gli isotopi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni e lo stesso numero di elettroni, le loro proprietà fisiche sono essenzialmente uguali. Nel caso dell'idrogeno, però, le differenze di massa tra gli isotopi sono comparabili con le masse assolute, e ciò causa differenze apprezzabili nelle proprietà fisiche e leggere variazioni in alcune di quelle chimiche. L'idrogeno possiede tre isotopi (Tabella B.2), il più comune dei quali (^{1}H) non contiene neutroni, bensì ha un nucleo costituito da un unico protone. Gli altri due isotopi sono meno comuni, e tuttavia hanno tanta importanza in chimica e in fisica nucleare da meritare nomi e simboli speciali. L'isotopo con un neutrone (^{2}H) si chiama *deuterio* (D), quello con due neutroni (^{3}H) *trizio* (T).



Neon-20 ($^{20}_{10}$Ne) Neon-21 ($^{21}_{10}$Ne) Neon-22 ($^{22}_{10}$Ne)

Figura B.7 I nuclei dei diversi isotopi dello stesso elemento hanno lo stesso numero di protoni e diverso numero di neutroni. Questi tre disegni mostrano la composizione del nucleo dei tre isotopi del neon. Su questa scala il diametro dell'atomo misurerebbe pressappoco 1 km. I disegni non tentano di mostrare come sono disposti protoni e neutroni dentro il nucleo.

Tabella B.2

Alcuni isotopi di elementi comuni

Elemento	Simbolo	Numero atomico Z	Numero di massa A	Abbondanza %
Idrogeno	^{1}H	1	1	99,985
Deuterio	^{2}H o D	1	2	0,015
Trizio	^{3}H o T	1	3	—*
Carbonio –12	^{12}C	6	12	98,90
Carbonio –13	^{13}C	6	13	1,10
Ossigeno –16	^{16}O	8	16	99,76

* Radioattivo, ha vita brevissima.

Autoesame B.2A Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in (a) un atomo di azoto-15; (b) un atomo di ferro-56?

[*Risposta*: (a) 7, 8, 7; (b) 26, 30, 26]

Autoesame B.2B Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in (a) un atomo di ossigeno-16; (b) un atomo di uranio-236?

Gli isotopi di un elemento possiedono tutti lo stesso numero atomico ma presentano diverso numero di massa. Nei loro nuclei figura un ugual numero di protoni ma un diverso numero di neutroni.

B.4 L'organizzazione degli elementi

Ciascun elemento ha un nome e uno specifico simbolo chimico formato da una o da due lettere. Molti dei simboli sono costituiti dalla prima lettera, o dalle prime due lettere, del nome dell'elemento; alcuni hanno simboli formati dalla prima lettera del nome e da una tra quelle successive:

carbonio C	ossigeno O	alluminio Al	nichel Ni
magnesio Mg	cloro Cl	zinco Zn	plutonio Pu

Osservate che la prima lettera di un simbolo è sempre maiuscola e la seconda lettera è sempre minuscola (per esempio, He e non HE). Altri simboli sono derivati dal nome dell'elemento in latino, tedesco o greco. Per esempio, il simbolo dell'oro è Au, dal suo nome latino *aurum*. L'Appendice 2D riporta l'elenco dei nomi e dei simboli chimici di tutti gli elementi e indica l'origine dei loro nomi.

Autoesame B.3A Scrivete il simbolo di (a) renio e (b) boro. Denominate i seguenti elementi: (c) Hg e (d) Zr.

[*Risposta*: (a) Re; (b) B; (c) mercurio; (d) zirconio]

Autoesame B.3B Scrivete il simbolo di (a) stagno e (b) sodio. Denominate i seguenti elementi: (c) I e (d) Y.

Sono attualmente (2016) noti 118 elementi, 88 dei quali presenti in quantità rilevanti sulla Terra, e la prospettiva di apprenderne le proprietà può apparire a prima vista terrificante, ma il compito è reso assai più facile e interessante da una delle più importanti scoperte della storia della chimica. Come chiariremo nel Capitolo 1F, i chimici hanno constatato che, elencando gli elementi nell'ordine dei loro numeri atomici e disponendoli su righe di determinata lunghezza, si riconoscono famiglie che mostrano un andamento regolare delle proprietà. La disposizione degli elementi che rivela le relazioni di gruppo prende il nome di **tavola periodica** (la trovate riprodotta a p. XVI e, schematicamente, nella Figura B.8).

La storia della scoperta delle relazioni periodiche da parte di Dmitri Mendeleev si trova nel Capitolo 1.F.

Le colonne verticali della tavola periodica si dicono **gruppi** e identificano le famiglie principali degli elementi. Quelle più alte (gruppi 1, 2 e da 13 a 18) sono definite **gruppi principali**. Alle righe orizzontali è stato dato il nome di **periodi**, numerati dall'alto verso il basso. Le quattro regioni rettangolari individuabili nella tavola periodica si chiamano **blocchi** e, per ragioni attinenti alla struttura degli atomi (Capitolo 1D) si indicano con *s*, *p*, *d*, *f*. I membri del blocco *d*, fatta eccezione per gli elementi del gruppo 12 (quello dello zinco) sono definiti **metalli di transizione**. Il nome indica che essi sono appunto «di transizione», in quanto a caratterisiche chimiche, tra i metalli energicamente reattivi del blocco *s* e quelli meno reattivi del blocco *p*. I membri del blocco *f*, riportati al di sotto della tavola fondamentale (per risparmiare spazio), individuano i **metalli di transizione interna**. La riga superiore di questo blocco, dopo il lantanio (elemento 57), nel periodo 6, è costituita dai **lantanoidi** (più comunemente e tradizionalmente chiamati «lantanidi»), mentre la riga inferiore, dopo l'attinio (elemento 89) nel periodo 7 è costituita dagli **attinoidi** (la cui denominazione comune è quella di «attinidi»).

In alcune versioni della tavola periodica vedrete per i gruppi una notazione differente e i gas nobili apparterranno al gruppo VIII o VIIIA.

In alcune versioni della tavola periodica i lantanidi iniziano con il lantanio (elemento 57) e gli attinidi con l'attinio (elemento 89).

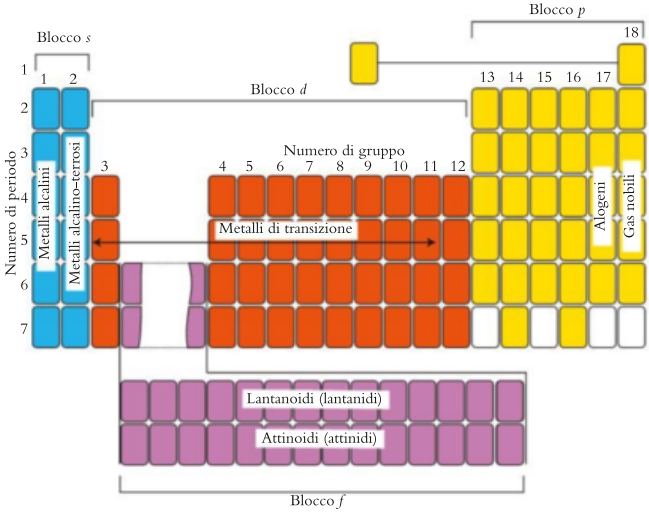


Figura B.8 La struttura della tavola periodica: in evidenza la denominazione di alcune regioni e di alcuni gruppi. I gruppi coincidono con le colonne, numerate da 1 a 18. I periodi coincidono con le righe, numerate da 1 a 7 (il periodo 1 corrisponde alla riga più alta, idrogeno ed elio). Gli elementi dei gruppi principali (o rappresentativi) sono quelli dei blocchi *s* e *p*, insieme con l'idrogeno. I gruppi 1 e 2 costituiscono il blocco *s*, i gruppi 3-12 il blocco *d* e i gruppi 13-18 il blocco *p*.

Alcuni dei gruppi principali hanno nomi specifici:

gruppo 1: **metalli alcalini**;
gruppo 2 (più precisamente, calcio, stronzio e bario): **metalli alcalino-terrosi**
gruppo 17: **alogeni**
gruppo 18: **gas nobili**

In cima alla tavola periodica, da solo, sta l'idrogeno, che alcune tavole collocano nel gruppo 1, altre nel gruppo 17 e altre ancora in entrambi. Noi lo tratteremo come un elemento assolutamente speciale, e non lo attribuiremo ad alcun gruppo.

Gli elementi sono per la maggior parte metalli solidi. Solo due elementi (il mercurio e il bromo) sono liquidi a temperatura ambiente e solo 11 sono gassosi. Gli elementi si classificano come metalli, non metalli e metalloidi:

- i **metalli** conducono l'elettricità, si mostrano lucenti e sono malleabili e duttili;
- i **non metalli** non conducono l'elettricità e non sono né malleabili né duttili;
- i **metalloidi** hanno l'aspetto dei metalli, ma chimicamente possono comportarsi come i metalli o come i non metalli, a seconda delle condizioni.

Un materiale è *malleabile* (dalla parola latina *malleus*, che significa «martello») se può essere ridotto in lamine sottili (Figura B.9), come il rame, mentre lo si dice *duttile* (dal latino *ductilis*) se può essere tirato in fili. Molti non metalli sono fragili e si frantumano se vengono colpiti da un martello. La distinzione tra metalli e metalloidi o tra questi e i non metalli non è precisissima (e non sempre viene fatta), ma in genere si considera che i metalloidi siano i sette elementi illustrati in Figura B.10 sulla banda diagonale tra i metalli sulla sinistra e i non metalli sulla destra.

La tavola periodica è una disposizione degli elementi in base al loro numero atomico che ne rispecchia le relazioni in famiglie; i membri di uno stesso gruppo mettono in evidenza di norma un andamento regolare delle proprietà.



Figura B.9 I metalli possono essere tutti deformati battendoli con un martello. Dall'oro si può trarre una lamina così sottile che si lascia attraversare dalla luce. Qui si può vedere la luce di una fiamma attraverso la lamina di oro. (Chip Clark/Fundamental Photographs, NYC.)

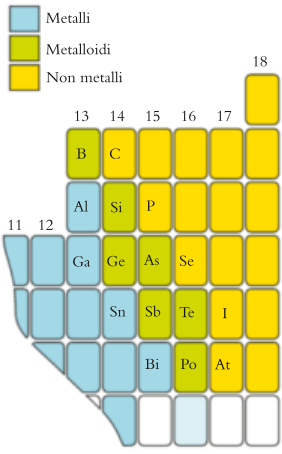


Figura B.10 La collocazione dei sei elementi comunemente considerati metalloidi: hanno caratteristiche sia di metalli sia di non metalli. Altri elementi, in particolare berillio e bismuto, vengono talora inclusi in tale classificazione. Il boro (B), pur non presentando aspetto metallico, viene qui compreso perché dal punto di vista chimico è simile al silicio (Si).

● Che cosa avete imparato in *Fondamenti* B?

Avete imparato com'è fatta la struttura dell'atomo nucleare e in che modo fu scoperta. Inoltre, sapete convertire la massa di un campione nel numero degli atomi che essa contiene, e avete visto che esiste un andamento di proprietà che si ripetono con regolarità, quando gli elementi sono organizzati nella tavola periodica.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere la struttura degli atomi.
- ☐ **2.** Stabilire il numero degli atomi presenti nel campione di un elemento di massa data (Esempio B.1).
- ☐ **3.** Stabilire il numero di neutroni, protoni ed elettroni di un nuclide (Autoesame B.2).
- ☐ **4.** Scrivere i simboli degli elementi (Autoesame B.3)
- ☐ **5.** Illustrare l'organizzazione della tavola periodica e le caratteristiche degli elementi nelle sue varie regioni.

FONDAMENTI B Esercizi

B.1 La massa di un atomo di berillio è $1{,}50 \times 10^{-26}$ kg. Quanti atomi di berillio figurano in una pellicola dell'elemento avente la massa di 0,210 g e adoperata come finestra in un tubo a raggi X?

B.2 La massa di un atomo di fluoro è $3{,}16 \times 10^{-26}$ kg. Quanti atomi di fluoro sono presenti in un serbatoio di fluoro gassoso del volume di 0,970 L. La densità del fluoro gassoso è 0,777 $g \cdot L^{-1}$.

B.3 Indicate il numero di protoni, neutroni ed elettroni in un atomo di (a) boro-11; (b) ^{10}B; (c) fosforo-31; (d) ^{238}U.

B.4 Indicate il numero di protoni, neutroni ed elettroni in un atomo di (a) ^{40}K; (b) ^{58}Co; (c) tantalio-180; (d) ^{210}At.

B.5 Identificate il nuclide che possiede atomi con (a) 117 neutroni, 77 protoni e 77 elettroni; (b) 12 neutroni, 10 protoni e 10 elettroni; (c) 28 neutroni, 23 protoni e 23 elettroni.

B.6 Identificate il nuclide che possiede atomi con (a) 44 neutroni, 42 protoni e 42 elettroni; (b) 40 neutroni, 32 protoni e 32 elettroni; (c) 101 neutroni, 70 protoni e 70 elettroni.

B.7 Completate la tabella seguente:

Elemento	Simbolo	Protoni	Neutroni	Elettroni	Numero di massa
	^{36}C				
		30			65
			20	20	
Lantanio			80		

B.8 Completate la tabella seguente:

Elemento	Simbolo	Protoni	Neutroni	Elettroni	Numero di massa
Osmio					190
	^{120}Sn				
		74			184
			30	25	

B.9 (a) Quali caratteristiche condividono gli atomi di argon-40, potassio-40 e calcio-40? (b) Sotto quali aspetti differiscono? (Considerate i numeri e i tipi delle particelle subatomiche.)

B.10 (a) Quali caratteristiche condividono gli atomi di manganese-55, ferro-56 e nichel-58? (b) Sotto quali aspetti differiscono? (Considerate i numeri e i tipi delle particelle subatomiche.)

B.11 Determinate la frazione della massa totale di un atomo ^{56}Fe dovuta (a) ai neutroni; (b) ai protoni; (c) agli elettroni. (d) Quale massa corrisponde ai protoni in un'automobile della massa di 1,000 t? Supponete che tale massa si debba esclusivamente a ^{56}Fe.

B.12 (a) Stabilite il numero totale di protoni, neutroni ed elettroni presenti in una molecola di pentacloruro di fosforo, PCl_5, assumendo che tutti gli atomi siano costituiti dagli isotopi più comuni degli elementi; (b) Qual è la massa totale dei protoni, dei neutroni e degli elettroni in una di tali molecole? (Calcolate tre masse.)

B.13 Denominate ciascuno degli elementi indicati: (a) Sc; (b) Sr; (c) S; (d) Sb. Individuatene il gruppo di appartenenza nella tavola periodica e riconoscete, caso per caso, se si tratta di metallo, non metallo o metalloide.

B.14 Denominate ciascuno degli elementi indicati: (a) Tc; (b) Te; (c) Ti; (d) Tm. Individuatene il gruppo di appartenenza nella tavola periodica e riconoscete, caso per caso, se si tratta di metallo, non metallo o metalloide.

B.15 Scrivete il simbolo di (a) stronzio; (b) xenon; (c) silicio. Classificate ciascun elemento come metallo, non metallo o metalloide.

B.16 Scrivete il simbolo di (a) itterbio; (b) manganese; (c) selenio. Classificate ciascun elemento come metallo, non metallo o metalloide.

B.17 In questo elenco di elementi, identificate (a) il metallo alcalino; (b) il metallo di transizione; (c) il lantanoide: cerio, cadmio, radio, radon, bromo, bario.

B.18 In questo elenco di elementi, identificate (a) l'alogeno; (b) il metallo alcalino-terroso; (c) il gas nobile: cerio, cadmio, radio, radon, bromo, bario.

B.19 Identificate il blocco al quale appartiene ciascuno dei seguenti elementi: (a) zirconio; (b) As; (c) Ta; (d) bario; (e) Si; (f) cobalto.

B.20 Identificate il blocco al quale appartiene ciascuno dei seguenti elementi: (a) fosforo; (b) No; (c) Po; (d) Mo; (e) osmio; (f) cripton.

B.21 Scrivete il simbolo di ciascuno dei seguenti elementi, identificate il suo gruppo e il suo periodo di appartenenza nella tavola periodica, e indicate se si tratta di un metallo, di un non metallo o di un metalloide: (a) un elemento avente 118 neutroni e numero di massa 200; (b) un elemento avente 78 neutroni e numero di massa 133.

B.22 Scrivete il simbolo di ciascuno dei seguenti elementi, identificate il suo gruppo e il suo periodo di appartenenza nella tavola periodica, e indicate se si tratta di un metallo, di un non metallo o di un metalloide: (a) un elemento avente 67 neutroni e numero di massa 116; (b) un elemento avente 22 neutroni e numero di massa 40.

C I composti

Il piccolo numero di elementi che costituiscono il nostro mondo dà luogo a combinazioni dalle quali la materia discende in una varietà di forme apparentemente senza limiti. Basta guardare alla vegetazione, agli animali, al terreno, ai tessuti, ai materiali da costruzione e alle altre cose che ci circondano per riconoscere la meravigliosa varietà del mondo materiale. Una parte della chimica è l'**analisi**, vale a dire il riconoscimento degli elementi combinatisi a formare le sostanze. Un altro aspetto è la **sintesi**: il processo di combinazione degli elementi a produrre composti o di trasformazione di un composto in un altro. Se gli elementi costituiscono l'alfabeto della chimica, allora i composti ne sono i drammi, le poesie, i romanzi.

C.1 Che cosa sono i composti?

I **composti** sono sostanze elettricamente neutre costituite da due o più elementi diversi i cui atomi vi figurano in proporzioni definite. Un **composto binario** è costituito da due soli elementi; l'acqua, per esempio, è un composto binario dell'idrogeno e dell'ossigeno che contiene due atomi del primo per ogni atomo del secondo. Qualunque sia l'origine dell'acqua, essa presenta esattamente la stessa composizione, e in effetti una sostanza che contenesse una diversa proporzione degli atomi non sarebbe acqua. Per fare un esempio, il perossido di idrogeno (H_2O_2) contiene un atomo di idrogeno per ciascuno di ossigeno.

I composti si classificano in organici e inorganici. I **composti organici** contengono l'elemento carbonio e, solitamente, anche l'idrogeno. Esistono milioni di composti organici, tra cui i combustibili come il metano e il propano, gli zuccheri quali il glucosio e il saccarosio, e la maggior parte dei farmaci. Questi composti sono chiamati *organici* perché un tempo si credeva, erroneamente, che riuscissero a produrli soltanto gli organismi viventi. I **composti inorganici** sono tutti gli altri, tra i quali l'acqua, il solfato di calcio, l'ammoniaca, la silice, l'acido cloridrico e molti ancora. In aggiunta, sono considerati come composti inorganici anche alcuni composti molto semplici del carbonio, in particolare il diossido di carbonio (o anidride carbonica) e i carbonati, che comprendono il calcare (carbonato di calcio).

Nei composti gli elementi non sono semplicemente mischiati. I loro atomi sono in realtà congiunti o, come usiamo dire, *legati* gli uni agli altri in maniera specifica in seguito a una trasformazione chimica. Il risultato è una sostanza le cui proprietà fisiche e chimiche sono differenti da quelle degli elementi costituenti. Per esempio, bruciando lo zolfo all'aria esso si combina con l'ossigeno dell'aria generando il diossido di zolfo (o anidride solforosa). Dal solido giallo, lo zolfo, e dall'ossigeno, gassoso e inodore, trae origine un gas incolore, di odore pungente e tossico (Figura C.1).

I chimici si sono resi conto che gli atomi possono legarsi a formare molecole oppure presentarsi nei composti sotto forma di ioni:

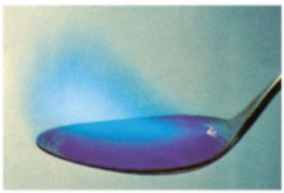


Figura C.1 Lo zolfo elementare brucia all'aria con una fiamma azzurra e produce diossido di zolfo (gas denso di odore pungente), composto di zolfo e ossigeno. (©1983 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

- una **molecola** è un gruppo distinto di atomi legati insieme secondo un assetto specifico;
- uno **ione** è un atomo o una molecola di carica positiva o negativa.

Uno ione a carica positiva si dice **catione**, uno ione a carica negativa si dice **anione**. A titolo di esempio, un atomo di sodio carico sarà un catione, e si indicherà con Na^+; un atomo di cloro negativo è un anione e si indica con Cl^-. Un esempio di un catione *poliatomico* (cioè costituito da più atomi) è lo ione ammonio, NH_4^+, mentre un anione poliatomico può essere, per esempio, lo ione carbonato, CO_3^{2-}; si noti che quest'ultimo possiede una duplice carica negativa. Un **composto ionico** è costituito da ioni, presenti in proporzioni tali da mantenere neutra la carica complessiva; un **composto molecolare** è costituito da molecole elettricamente neutre.

In generale i composti binari di due non metalli hanno carattere molecolare, mentre i composti binari di un metallo e di un non metallo hanno carattere ionico. L'acqua (H_2O) è un esempio di composto binario molecolare, il cloruro di sodio (NaCl) di composto binario ionico. Questi due tipi di composti hanno proprietà caratteristiche e, conoscendo il tipo di composto del quale ci si occupa, si può già avere un'idea delle sue proprietà.

I composti sono combinazioni di elementi nelle quali gli atomi dei vari elementi si presentano in proporzione costante e caratteristica. Un composto è classificato come molecolare se è costituito da molecole, come ionico se è costituito da ioni.

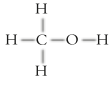
I prefissi *cat-* e *an-* derivano anch'essi dal greco e significano rispettivamente «giù» e «su». In un campo elettrico gli ioni di carica contraria si muovono in direzione opposta.

C.2 Le molecole e i composti molecolari

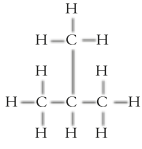
La **formula chimica** di un composto ne rappresenta la composizione tramite i simboli chimici. I pedici indicano il numero degli atomi di ciascun elemento che figurano nella minima unità rappresentativa del composto. Nel caso dei composti molecolari si usa riportare la **formula molecolare**, una formula chimica che indica il numero di atomi di ciascun tipo presenti nella molecola del composto. La formula molecolare dell'acqua, per esempio, è H_2O: ogni molecola contiene un atomo di O e due di H. La formula molecolare dell'estrone, ormone sessuale femminile, è $C_{18}H_{22}O_2$, e ciò vuol dire che una molecola di estrone è costituita da 18 atomi di C, 22 atomi di H e 2 atomi di O. Una molecola dell'ormone sessuale maschile, il testosterone, differisce per soli pochi atomi: la sua formula molecolare è $C_{19}H_{28}O_2$. Pensate alle conseguenze di questa piccola differenza!

Anche alcuni elementi si presentano in forma di molecole. Fatta eccezione per i gas nobili, gli elementi che a temperatura ordinaria esistono allo stato gassoso si trovano come molecole biatomiche, cioè costituite da due atomi e, in un ridotto numero di casi, come molecole triatomiche, cioè costituite da tre atomi. Per esempio, le molecole del gas idrogeno contengono due atomi di idrogeno reciprocamente legati, e si rappresentano come H_2. La forma più comune di ossigeno è costituita da molecole biatomiche ed è nota formalmente come diossigeno, O_2; una forma meno comune è l'ozono, O_3. Lo zolfo solido esiste sotto forma di molecole S_8, e il fosforo sotto forma di molecole P_4. L'azoto e tutti gli alogeni esistono sotto forma di molecole biatomiche: N_2, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2.

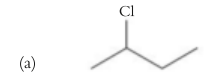
La **formula di struttura** indica il modo di congiungersi degli atomi nella molecola, ma non l'effettiva disposizione tridimensionale nello spazio. Per fare un esempio, la formula molecolare del metanolo (un tempo detto spirito di legno) è CH_4O, e la sua formula di struttura è illustrata in (**1**): ogni trattino rappresenta un legame chimico (il collegamento tra due atomi) e ciascun simbolo indica un atomo. Le formule di struttura forniscono più informazioni delle formule chimiche, ma sono ingombranti: per questo motivo i chimici le condensano, scrivendo, per esempio, CH_3OH per rappresentare la struttura del metanolo. Questa formula di struttura «condensata» indica i raggruppamenti atomici e riassume la formula di struttura integrale. Nella maggior parte dei casi i simboli recanti pedici rappresentano atomi congiunti con l'elemento che li precede nella formula. Un gruppo di atomi legato a un altro atomo della molecola viene separato da parentesi. Per esempio, il metilpropano (**2**) contiene un

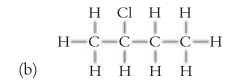


1 Metanolo, CH_3OH

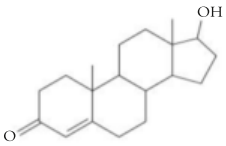


2 Metilpropano, $CH_3CH(CH_3)CH_3$

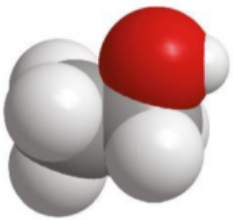




3 2-Clorobutano, $CH_3CHClCH_2CH_3$



4 Testosterone, $C_{19}H_{28}O_2$



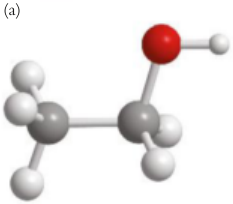


Figura C.2 Due rappresentazioni della molecola di etanolo. (a) modello a spazio pieno; (b) modello *ball-and-stick* (a sfere e aste).

gruppo *metile* (—CH_3) che si lega all'atomo centrale di una catena di tre atomi di carbonio, e la versione condensata della sua formula di struttura si scrive $CH_3CH(CH_3)CH_3$, oppure $HC(CH_3)_3$.

In parte, la ricchezza della chimica organica scaturisce dal fatto che gli atomi di carbonio, pur formando quasi sempre quattro legami, sono in grado di fornire catene e anelli di varietà pressoché illimitata. Un altro motivo è che gli atomi di carbonio si possono legare gli uni agli altri mediante legami semplici, indicati da un singolo trattino (C—C); doppi legami, indicati da un doppio trattino (C═C) e tripli legami, indicati da un triplo trattino (C≡C). Ogni atomo di carbonio può dar luogo a quattro legami semplici, a due doppi legami o a qualsiasi combinazione che dia come totale quattro legami, per esempio un legame semplice e un triplo legame.

I chimici organici hanno trovato il modo di disegnare strutture molecolari complesse in un modo molto semplice, evitando di indicare esplicitamente gli atomi di C e di H. Una **struttura a segmenti** rappresenta una catena carboniosa mediante una linea spezzata, nella quale ciascun segmento indica un legame e le estremità di ogni segmento rappresentano atomi di carbonio. Gli atomi diversi da C e da H si riportano con il rispettivo simbolo. Dato che quasi sempre nei composti organici il carbonio forma quattro legami, non occorre riportare esplicitamente i singoli legami C—H. Basta introdurre mentalmente il giusto numero di atomi di idrogeno: si confronti la struttura per segmenti del 2-clorobutano, $CH_3CHClCH_2CH_3$ (**3a**) con la corrispondente formula di struttura (**3b**). Le strutture per segmenti riescono particolarmente utili nel caso di molecole complesse quali il testosterone (**4**).

Un altro aspetto importante dei composti molecolari è la loro forma geometrica. La rappresentazione «figurata» delle molecole che più accuratamente ne illustra la forma deriva dall'impiego della grafica computerizzata. Ne è un esempio il **modello a spazio pieno** della molecola dell'etanolo riportata in Figura C.2a. Gli atomi sono rappresentati mediante sfere colorate (non si tratta del vero colore degli atomi!) che si adattano le une alle altre. Una diversa rappresentazione della stessa molecola, detta modello **ball-and-stick** (**a sfere e aste**), è quella riportata in Figura C.2b. Ciascuna sfera rappresenta la posizione di un atomo, mentre le aste rappresentano i legami. Questo modello non rappresenta la forma effettiva della molecola con la stessa precisione del modello a spazio pieno, ma mette in evidenza con maggiore chiarezza la lunghezza dei legami e gli angoli che li separano; inoltre è più facile da disegnare e interpretare.

Riflessione Che tipo di rappresentazione molecolare sarebbe più utile per studiare (a) le lunghezze di legame, (b) il volume molecolare?

La formula molecolare mostra la composizione della molecola tramite il numero degli atomi di ciascun elemento che vi figura. Per dare risalto alle diverse caratteristiche molecolari si utilizzano differenti modelli molecolari.

C.3 Gli ioni e i composti ionici

Per immaginare l'aspetto dei composti ionici occorrerà pensare a un immenso numero di cationi e di anioni affastellati secondo una formazione tridimensionale regolare, in cui il legame tra gli ioni è dovuto all'attrazione tra cariche opposte. Ogni cristallo di cloruro di sodio, per esempio, è costituito da una disposizione ordinata di ioni Na^+ e Cl^- alternati (Figura C.3): se prendiamo un pizzico di sale, ogni cristallo sarà costituito da più ioni di quante stelle si possono contare nell'universo visibile.

Il modello nucleare dell'atomo spiega facilmente l'esistenza degli **ioni monoatomici** (ioni di un solo atomo). Allontanando un elettrone da un atomo (neutro), la carica degli elettroni rimasti non basta più a compensare quella positiva del nucleo (Figura C.4) e, dato che ogni elettrone ha una unità di carica negativa, ogni elettrone allontanato da un atomo si lascia indietro un catione dotato di una unità di carica positiva. Per esempio il catione sodio, Na^+, è un ato-

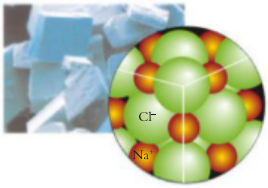


Figura C.3 Un solido ionico è costituito da un insieme ordinato di cationi e di anioni impacchettati. L'illustrazione mostra la disposizione dei cationi sodio (Na^+) e degli anioni cloruro (Cl^-) in un cristallo di cloruro di sodio (il comune sale da cucina). Le facce del cristallo si situano dove termina l'accatastamento degli ioni. (Foto: Andrew Syred/Science Source.)

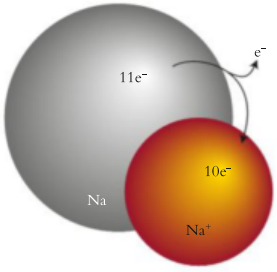


Figura C.4 Un atomo di sodio (a sinistra) è costituito da un nucleo contenente 11 protoni, circondato da altrettanti elettroni. Quando si allontana un elettrone, i 10 elettroni rimanenti compensano solo 10 cariche protoniche, e lo ione risultante (a destra) ha una carica positiva complessiva.

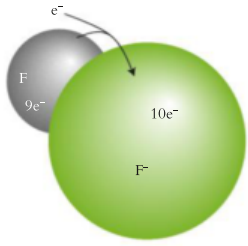


Figura C.5 Un atomo di fluoro (a sinistra) è costituito da un nucleo contenente 9 protoni, circondato da 9 elettroni. Se l'atomo acquista un elettrone, le 9 cariche protoniche compensano tutte le 10 cariche elettroniche eccettuata una, e lo ione risultante (a destra) ha una carica negativa complessiva.

mo di sodio che ha perso un elettrone. Se l'atomo del calcio perde due elettroni, acquista una duplice carica positiva e diviene ione calcio, Ca^{2+}.

Ogni elettrone acquistato da un atomo conferisce a quest'ultimo una unità di carica negativa (Figura C.5), per cui, se l'atomo di fluoro acquista un elettrone, diviene uno ione fluoruro, che ha una singola carica negativa, F^-. Quando l'atomo di ossigeno acquista due elettroni diviene ione ossido, a doppia carica negativa, O^{2-}. Se l'atomo di azoto acquista tre elettroni, lo ione che ne deriva è lo ione nitruro a tre unità di carica N^{3-}.

La tavola periodica aiuta a stabilire il tipo di ione cui darà luogo un certo elemento e la carica che dovrebbe possedere. Un criterio importante è che gli elementi metallici – quelli verso la sinistra della tavola – di norma formano cationi cedendo elettroni. Gli elementi non metallici – collocati sulla destra della tavola – formano altrettanto normalmente anioni, acquistando elettroni. Di conseguenza i metalli alcalini danno cationi, gli alogeni anioni.

La Figura C.6 mostra un altro criterio concernente la carica ionica. Tra gli elementi dei gruppi 1 e 2, per esempio, la carica dello ione è uguale al numero del gruppo, per cui il cesio (gruppo 1) dà origine a ioni Cs^+; il bario (gruppo 2) forma ioni Ba^{2+}. La Figura C.6 mostra anche che gli atomi del blocco *d* possono generare cationi di carica variabile. L'atomo di ferro, per esempio, può cedere due elettroni divenendo Fe^{2+}, oppure tre elettroni formando Fe^{3+}. Il rame può cedere un elettrone per dare Cu^+ o due elettroni dando Cu^{2+}.

Nella Figura C.7 sono elencati alcuni degli anioni che figurano nei composti. Dovreste essere in grado di identificare un altro importante criterio: un elemento appartenente al lato destro della tavola forma anioni con una carica negativa uguale alla distanza che lo separa dal gas nobile più vicino. L'ossigeno dista due gruppi dai gas nobili e forma lo ione ossido, O^{2-}; il fosforo, distante tre gruppi, forma lo ione fosfuro, P^{3-}. In generale, se il numero del gruppo dell'elemento è *N* (nel sistema 1-18), la carica degli anioni sarà $N - 18$.

L'andamento della formazione degli ioni da parte degli elementi dei gruppi principali può essere riassunto da un'unica regola: per gli atomi posti alla sinistra o alla destra della tavola periodica, gli atomi cedono o acquistano elettroni fino a possedere lo stesso numero di elettroni dell'atomo di gas nobile più vicino.

- Gli elementi dei gruppi 1, 2 e 3 perdono elettroni finché non possiedono lo stesso numero di elettroni del gas nobile che si trova al termine del periodo precedente.
- Gli elementi dei gruppi 14-17 acquistano elettroni finché non possiedono lo stesso numero di elettroni del gas nobile posto al termine del loro stesso periodo.

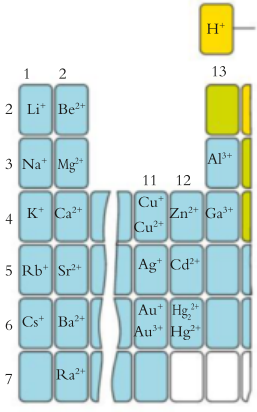


Figura C.6 I cationi tipicamente formati da una selezione di elementi rappresentati sulla tavola periodica. I metalli di transizione (gruppi 3-11) danno origine a un'ampia varietà di cationi, qui mostrati solo in parte.

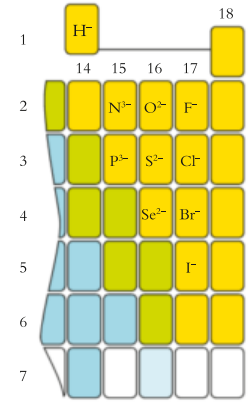


Figura C.7 I tipici anioni monoatomici formati da una selezione di elementi tratta dalla tavola periodica. Si noti che la carica di ogni ione dipende dal numero del proprio gruppo. In condizioni ordinarie soltanto i non metalli danno origine a ioni monoatomici.

Quindi, un atomo di magnesio può perdere due elettroni e diventare Mg^{2+}, che ha lo stesso numero di elettroni di un atomo di neon. Un atomo di selenio può acquistare due elettroni e diventare Se^{2-}, che ha lo stesso numero di elettroni di un atomo di cripton.

Di norma gli elementi metallici danno origine a cationi, quelli non metallici ad anioni; la carica di uno ione monoatomico di un elemento di un gruppo principale è correlata con il gruppo al quale esso appartiene nella tavola periodica.

ESEMPIO C.1 **L'identificazione della carica probabile di uno ione monoatomico**

Se vi occupate di scienza dei materiali, vi capiterà probabilmente di studiare elementi che possono essere impiegati per preparare nuovi composti ionici ceramici; in questo caso, dovrete aver presente i tipi di ioni che questi elementi possono formare. Quali ioni formeranno probabilmente (a) l'azoto e (b) il calcio?

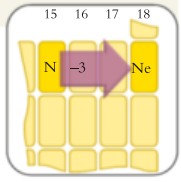
PREVISIONE L'azoto è un non metallo e quindi dovrebbe formare un anione, il calcio è un metallo per cui ci si aspetta che formi un catione.

STRATEGIA Si identifica il gruppo di appartenenza di ciascun elemento e si decide se è più probabile che perda o che acquisti elettroni per raggiungere il numero di elettroni del gas nobile più vicino. In genere, i non metalli formano anioni di carica $N - 18$ mentre i metalli dei gruppi 1 e 2 formano cationi di carica N, dove N è il numero del gruppo.

RISOLUZIONE

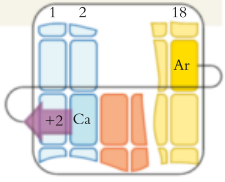
(a) L'azoto (N) è un non metallo del gruppo 15.

$N = 15$; quindi, $N - 18 = 15 - 18 = -3$, l'azoto forma l'anione N^{3-}.



(b) Il calcio (Ca) è un metallo del gruppo 2.

$N = 2$, quindi il calcio forma il catione Ca^{2+}.



Autoesame C.1A Quali ioni formeranno probabilmente (a) lo iodio, (b) l'alluminio?

[*Risposta*: (a) I^-; (b) Al^{3+}]

Autoesame C.1B Quali ioni formeranno probabilmente (a) il potassio, (b) lo zolfo?

Esercizi correlati C.7, C.8

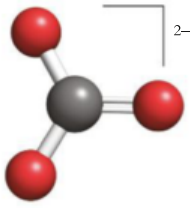
Molti ioni sono **biatomici**, cioè costituiti da due atomi reciprocamente legati, oppure **poliatomici**, cioè costituiti da tre o più atomi congiunti. In tutti i casi gli ioni hanno una carica complessiva positiva o negativa. Lo ione cianuro, CN^-, per esempio, è biatomico, mentre lo ione ammonio, NH_4^+, è poliatomico. Tra gli anioni poliatomici più comuni si annoverano gli **ossianioni**, che contengono ossigeno e comprendono il carbonato, CO_3^{2-}, il nitrato, NO_3^-, il fosfato, PO_4^{3-} e il solfato SO_4^{2-}. Lo ione carbonato (**5**), per esempio, ha tre atomi di ossigeno legati a uno di carbonio, e due elettroni in più. Analogamente lo ione fosfato (**6**) è costituito da quattro atomi O legati a uno P, con tre elettroni in più.

Le formule dei composti ionici hanno significato diverso rispetto a quelle dei composti molecolari. Ciascun cristallo di cloruro di sodio contiene un diverso numero totale di cationi (sodio) e di anioni (cloruro), né riusciremmo a far coincidere il numero degli ioni presenti con la formula del composto, perché in tal caso ogni cristallo corrisponderebbe a una diversa formula, e i pedici sarebbero numeri immensi. Tuttavia il *rapporto* tra il numero dei cationi e quello degli anioni è uguale in qualsiasi cristallo, e la formula riproduce questo rapporto. Nel cloruro di sodio vi è un catione Na^+ per ogni anione Cl^-, sicché la formula è NaCl. Il cloruro di sodio esemplifica un **composto ionico binario**, cioè un composto formato dagli ioni di due elementi. Un altro composto binario, $CaCl_2$, è costituito da ioni Ca^{2+} e ioni Cl^- nel rapporto 1:2, necessario ai fini della neutralità elettrica.

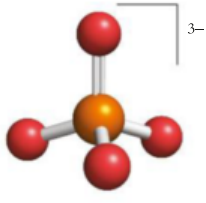
Le formule dei composti contenenti ioni poliatomici obbediscono alle stesse regole. Nel carbonato di sodio vi sono due ioni Na^+ (sodio) per ogni ione carbonato (CO_3^{2-}), e la formula è Na_2CO_3. Quando occorre aggiungere un pedice a uno ione poliatomico, quest'ultimo va scritto tra parentesi, come in $(NH_4)_2SO_4$, dove $(NH_4)_2$ dice che nel solfato di ammonio vi sono due ioni NH_4^+ (ammonio) per ogni ione SO_4^{2-} (solfato). Gli ioni si combinano invariabilmente in modo che le cariche negative e positive si elidano: *i composti sono sempre, nell'insieme, elettricamente neutri*.

Un gruppo di ioni contenente il numero di atomi indicato dalla formula si chiama **unità formula**. Per fare un esempio, l'unità formula del cloruro di sodio, NaCl, è costituita da uno ione Na^+ e da uno Cl^-; l'unità formula del solfato di ammonio, $(NH_4)_2SO_4$, da due ioni NH_4^+ e da uno SO_4^{2-}.

Esaminando la formula di una sostanza siamo spesso in grado di stabilire se essa individui un composto ionico o molecolare. I composti molecolari binari risultano di norma formati da due non metalli (per esempio idrogeno e ossigeno, gli elementi dell'acqua); i composti ionici sono normalmente formati da un elemento metallico e da elementi non metallici (per esempio potassio, zolfo e ossigeno, gli elementi del solfato di potassio, K_2SO_4). Di norma i composti ionici contengono sempre un elemento metallico; le eccezioni principali sono composti che contengono lo ione ammonio, come il nitrato di ammonio, e che sono ionici pur contenendo esclusivamente elementi non metallici.



5 Ione carbonato, CO_3^{2-}



6 Ione fosfato, PO_4^{3-}

O Un raggruppamento di ioni, come Na^+Cl^-, esiste in fase gassosa o in soluzione acquosa concentrata; in tal caso prende il nome di *coppia ionica*, anziché di molecola.

ESEMPIO C.2 **Scrivere la probabile formula di un composto ionico binario**

Il composto binario formato da magnesio e fosforo si infiamma all'aria, e l'incendio prodotto è difficile da spegnere. Se state preparando materiali per l'addestramento dei pompieri, è possibile che dobbiate elencare le formule di composti infiammabili. Scrivete la formula del composto ionico binario derivante da magnesio e fosforo.

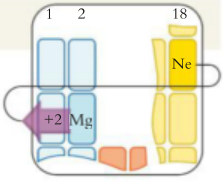
PREVISIONE Poiché il magnesio è un metallo posto sulla sinistra della tavola periodica, prevediamo che Mg perda facilmente elettroni per formare dei cationi. Dato che un composto deve essere elettricamente neutro, ci dobbiamo aspettare che il fosforo formi degli anioni.

STRATEGIA Si identificano le cariche dell'anione e del catione, si sceglie il numero di ciascuno in modo che la carica complessiva sia nulla.

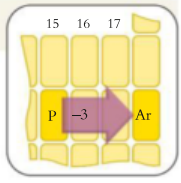
RISOLUZIONE

Si trova la carica del catione in base alla posizione dell'elemento nella tavola periodica.

Mg appartiene al gruppo 2, per cui forma ioni di carica +2.

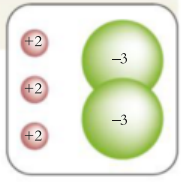


Si trova la carica dell'anione in base alla posizione dell'elemento nella tavola periodica.



P appartiene al gruppo 15, per cui forma ioni di carica $15 - 18 = -3$

Si combinano gli ioni in modo da elidere le loro cariche.



3 ioni Mg^{2+} hanno una carica di +6.

2 ioni P^{3-} hanno una carica di −6.

La formula è Mg_3P_2.

CONCLUSIONE Il magnesio forma cationi Mg^{2+} come previsto, mentre il fosforo dà ioni di tipo P^{3-}.

Autoesame C.2A Scrivete la formula del composto ionico binario formato (a) da bario e bromo; (b) da alluminio e ossigeno.

[*Risposta*: (a) $BaBr_2$; (b) Al_2O_3]

Autoesame C.2B Scrivete la formula del composto ionico binario formato da (a) litio e azoto; (b) stronzio e bromo.

Esercizi correlati C.13, C.14

La formula chimica dei composti ionici mostra il rapporto tra gli atomi degli elementi presenti in una unità formula. L'unità formula di un composto ionico è un gruppo di ioni caratterizzato dallo stesso numero di atomi di ciascun elemento che figura nella formula.

● Che cosa avete imparato in *Fondamenti* C?

Avete imparato che atomi di elementi diversi possono combinarsi per formare composti molecolari o ionici. Avete anche visto come prevedere la probabile carica dello ione monoatomico che un elemento può formare, in che modo interpretare le formule chimiche e come prevedere le formule dei composti ionici.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere molecole, ioni e atomi.
- ☐ **2.** Identificare i composti come organici o inorganici, e come molecolari o ionici.
- ☐ **3.** Rappresentare le molecole con vari tipi di formule e modelli.
- ☐ **4.** Prevedere il tipo più probabile di anione o di catione che un elemento appartenente a un gruppo principale formerà (Esempio C.1).
- ☐ **5.** Interpretare le formule con riferimento al numero di ciascuna specie di atomi presente.
- ☐ **6.** Prevedere la formula dei composti ionici binari (Esempio C.2).

FONDAMENTI C Esercizi

C.1 Ciascuno dei contenitori riprodotti qui di seguito è occupato da un miscuglio, un composto o un elemento. Le sfere blu rappresentano atomi di un elemento, le sfere verdi atomi di un secondo elemento. Identificate il tipo di contenuto.

(a)  (b) 

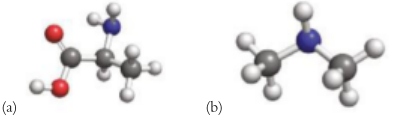
C.2 Ciascuno dei contenitori riprodotti qui di seguito è occupato da un miscuglio, un composto o un elemento. Le sfere blu rappresentano atomi di un elemento, le sfere verdi atomi di un secondo elemento. Identificate il tipo di contenuto.

(a)  (b) 

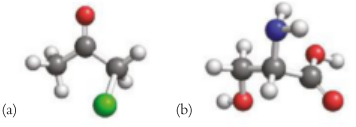
C.3 La xantofilla, detta anche luteina, è un composto giallo presente nel tuorlo d'uovo, nelle piume degli uccelli e nei fiori. Si ritiene sia importante per mantenere una buona vista. Contiene atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno nelle proporzioni 20:28:1. Le sue molecole hanno ciascuna due atomi di ossigeno. Scrivetene la formula molecolare.

C.4 La casimiroedina è un alcaloide estratto dai semi della pianta di sapote bianco, originaria del Messico. Poiché si è scoperto che riduce la pressione sanguigna nei porcellini d'India, è oggetto di studio da parte dei ricercatori. La casimiroedina contiene atomi di carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno nelle proporzioni 7:9:1:2. Le sue molecole contengono ciascuna 6 atomi di ossigeno. Scrivetene la formula molecolare.

C.5 Nelle seguenti strutture molecolari a sfere e aste, il grigio scuro indica il carbonio, il rosso l'ossigeno, il bianco l'idrogeno, il blu l'azoto e il verde il cloro. Scrivetene la formula chimica di ciascuna struttura.



C.6 Scrivete la formula chimica di ciascuna struttura a sfere e aste. Per il codice cromatico vedi l'Esercizio C.5



C.7 Dite se ciascuno degli elementi seguenti ha più probabilità di formare un catione o un anione e scrivete la formula dello ione che dovrebbe più probabilmente formarsi: (a) cesio, (b) iodio, (c) selenio, (d) calcio.

C.8 Dite se ciascuno degli elementi seguenti ha più probabilità di formare un catione o un anione e scrivete la formula dello ione che dovrebbe più probabilmente formarsi: (a) azoto, (b) bismuto, (c) zolfo, (d) magnesio.

C.9 Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in (a) $^{10}Be^{2+}$; (b) $^{17}O^{2-}$; (c) $^{80}Br^{-}$; (d) $^{75}As^{3-}$?

C.10 Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in (a) $^{66}Zn^{2+}$; (b) $^{150}Sm^{3+}$; (c) $^{133}Cs^{+}$; (d) $^{127}I^{-}$?

C.11 Scrivete il simbolo dello ione che possiede (a) 9 protoni, 10 neutroni e 10 elettroni; (b) 12 protoni, 12 neutroni e 10 elettroni; (c) 52 protoni, 76 neutroni e 54 elettroni; (d) 37 protoni, 49 neutroni e 36 elettroni.

C.12 Scrivete il simbolo dello ione che possiede (a) 11 protoni, 13 neutroni e 10 elettroni; (b) 13 protoni, 14 neutroni e 10 elettroni; (c) 34 protoni, 45 neutroni e 36 elettroni; (d) 24 protoni, 28 neutroni e 22 elettroni.

C.13 Scrivete la formula del composto formato combinando (a) Al e Te; (b) Mg e O; (c) Na e S, (d) Rb e I.

C.14 Scrivete la formula del composto formato combinando (a) Ca e C; (b) Al e O; (c) Li e N; (d) Sr e S.

C.15 Un elemento di gruppo principale del periodo 3 forma i seguenti composti ionici: EBr_3 e E_2O_3. (a) A quale gruppo appartiene E? (b) Scrivete il nome e il simbolo dell'elemento E.

C.16 Un elemento di gruppo principale del periodo 4 forma il composto molecolare H_2E e il composto ionico Na_2E. (a) A quale gruppo appartiene E? (b) Scrivete il nome e il simbolo dell'elemento E.

C.17 Determinate la frazione della massa totale di un atomo di ^{48}Ti dovuta (a) ai neutroni, (b) ai protoni, (c) agli elettroni. (d) Qual è la massa dei protoni nel telaio di una bicicletta di titanio di massa 30 kg? Assumete che la massa complessiva del telaio sia costituita da ^{48}Ti. *Nota*. La massa dei protoni e dei neutroni liberi è leggermente più elevata di quella delle stesse particelle negli atomi; quindi la risposta non può che essere approssimata.

C.18 (a) Determinate il numero totale di protoni, neutroni ed elettroni in una molecola di acqua, H_2O, supponendo che vi figurino soltanto gli isotopi più comuni, ^{1}H e ^{16}O. (b) Qual è la massa totale di protoni, neutroni ed elettroni in questa molecola di acqua? (c) Quale frazione della massa del vostro corpo si deve agli elettroni, assumendo che siate costituiti principalmente di acqua formata da questo tipo di molecola? *Nota*. La massa dei protoni e dei neutroni liberi è leggermente più elevata di quella delle stesse particelle negli atomi; quindi la risposta non può che essere approssimata.

C.19 I composti che seguono contengono ioni poliatomici. (a) Scrivete la formula del composto formato dagli ioni sodio e dagli ioni idrogenofosfito (HPO_3^{2-}). (b) Scrivete la formula del carbonato di ammonio, formato da ioni ammonio (NH_4^+) e ioni carbonato (CO_3^{2-}). (c) La formula del solfato di magnesio è $MgSO_4$; quale carica possiede il catione in $CuSO_4$? (d) La formula del fosfato di potassio è K_3PO_4; qual è la carica del catione in $Sn_3(PO_4)_4$?

C.20 I composti che seguono contengono ioni poliatomici. (a) Scrivete la formula del composto formato dagli ioni sodio e dagli ioni cromato (CrO_4^{2-}). (b) Scrivete la formula del solfito di ammonio, formato da ioni ammonio (NH_4^+) e ioni solfito (SO_3^{2-}). (c) La formula del solfato di manganese(II) è $MnSO_4$; quale carica possiede il catione in $Co_2(SO_4)_3$? (d) La formula dell'idrogenofosfato di potassio è K_2HPO_4; qual è la carica del catione in $Pb_3(PO_4)_4$?

C.21 Identificate le sostanze seguenti come elementi, composti molecolari o composti ionici: (a) HCl; (b) S_8; (c) CoS; (d) Ar; (e) CS_2; (f) $SrBr_2$.

C.22 Identificate le sostanze seguenti come elementi, composti molecolari o composti ionici: (a) F_2; (b) BF_3; (c) BaF_2; (d) NO; (e) Ca; (f) CaO.

D La nomenclatura dei composti

Prima che ne fosse conosciuta la composizione, a molti composti vennero assegnati **nomi comuni**: acqua, sale, zucchero, ammoniaca, quarzo. Il **nome sistematico**, invece, dice quali elementi sono presenti e, in certi casi, come sono disposti gli atomi. La denominazione sistematica dei composti, vale a dire la **nomenclatura chimica**, segue le semplici regole che esponiamo nei paragrafi seguenti.

D.1 La denominazione dei cationi

I cationi monoatomici hanno lo stesso nome dell'elemento dal quale derivano, preceduto dal termine *ione*, per esempio ione sodio, Na^+. Se un elemento può dare origine a più specie ioniche, per esempio Cu^+ e Cu^{2+} per il rame, si fa uso del **numero di ossidazione**, cioè della carica del catione scritta come numero romano tra parentesi subito dopo il nome dell'elemento. Per esempio, Cu^+ è lo ione rame(I), Cu^{2+} lo ione rame(II); analogamente Fe^{2+} è lo ione ferro(II) e Fe^{3+} lo ione ferro(III). Nella Figura C.6 abbiamo visto che la maggior parte dei metalli di transizione presenta più di una specie ionica; dunque, in assenza di altra informazione, è importante comprendere nel nome del composto anche il numero di ossidazione.

Sono tuttora in uso altri sistemi di nomenclatura, più datati. Un tempo si designavano alcuni cationi mediante le desinenze *-oso* e *-ico*, attribuite rispettivamente allo ione di carica minore e a quello di carica maggiore. Si aveva perciò ione ferroso (Fe^{2+}) e ione ferrico (Fe^{3+}) e così via (vedi Appendice 3C). Nel nostro testo non utilizzeremo tale nomenclatura; tuttavia vi potrà talvolta accadere di imbattervi in essa, e quindi sarà bene conoscerla.

Il nome di un catione monoatomico riproduce quello dell'elemento aggiunto alla parola «ione»; per gli elementi capaci di formare più di una specie ionica si comprende nel nome anche il numero di ossidazione, un numero romano che indica la carica.

D.2 La denominazione degli anioni

Gli anioni monoatomici, come Cl^- nel cloruro di sodio e O^{2-} nella *calce viva* (ossido di calcio, CaO), sono denominati aggiungendo la parola *ione* e la desinenza *-uro* alla prima parte del nome dell'elemento (la *radice* del nome), come si vede nella lista di anioni elencata nella Tabella D.1; quindi, per esempio, S^{2-} è uno ione solfuro[3]. Di solito non occorre indicare la carica, in quanto la maggior parte degli elementi capaci di formare anioni monoatomici forma un solo tipo di ione. Gli ioni cui danno luogo gli alogeni si intendono nell'insieme come *ioni alogenuri* e comprendono ioni fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) e ioduro (I^-).

Tra gli ioni poliatomici (vedi *Fondamenti* C) si annoverano gli *ossianioni*, i quali appunto contengono ossigeno (vedi Tabella D.1). Se esiste un solo ossianione di un elemento se ne forma il nome facendo terminare in *-ato* il nome dell'elemento, da cui ione carbonato, CO_3^{2-}. Vi sono elementi che formano due specie di anioni ossigenati contenenti un diverso numero di atomi di ossigeno. L'azoto, per esempio, fornisce sia NO_2^- sia NO_3^-. In questi casi:

- lo ione contenente il maggior numero di atomi di ossigeno riceve la desinenza *-ato;*
- lo ione contenente il minor numero di atomi di ossigeno meno riceve la desinenza *-ito*.

Avremo dunque gli ioni nitrato, NO_3^-, e nitrito, NO_2^-. Lo ione nitrato costituisce una fonte importante di azoto per le piante e lo si include in alcuni fertilizzanti (per esempio il nitrato di ammonio, NH_4NO_3).

Alcuni elementi, particolarmente gli alogeni, producono più di due specie di ossianioni. In questi casi:

3. Fa eccezione lo ione O^{2-}, denominato ione ossido [N.d.T.].

Tabella D.1

Gli anioni comuni e gli acidi loro progenitori

Anione	Acido progenitore	Anione	Acido progenitore
Fluoruro, F^-	acido fluoridrico, *HF (fluoruro di idrogeno)	Nitrito, NO_2^-	acido nitroso, HNO_2
Cloruro, Cl^-	acido cloridrico, *HCl (cloruro di idrogeno)	Nitrato, NO_3^-	acido nitrico, HNO_3
Bromuro, Br^-	acido bromidrico, *HBr (bromuro di idrogeno)	Fosfato, PO_4^{3-}	acido fosforico, H_3PO_4
Ioduro, I^-	acido iodidrico, *HI (ioduro di idrogeno)	Idrogenofosfato, HPO_4^{2-}	
Solfuro, S^{2-}	acido solfidrico, *H_2S (solfuro di idrogeno)	Diidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$	
Idrogenosolfuro, HS^-		Solfito, SO_3^{2-}	acido solforoso, H_2SO_3
Cianuro, CN^-	acido cianidrico, *HCN, (cianuro di idrogeno)	Idrogenosolfito HSO_3^-	
Ossido, O^{2-}	acqua, H_2O	Solfato, SO_4^{2-}	acido solforico, H_2SO_4
Idrossido, OH^-		Idrogenosolfato, HSO_4^- (bisolfato)	
Acetato, $CH_3CO_2^-$	acido acetico, CH_3COOH	Ipoclorito, ClO^-	acido ipocloroso, HClO
Carbonato, CO_3^{2-}	acido carbonico, H_2CO_3	Clorito, ClO_2^-	acido cloroso, $HClO_2$
Idrogenocarbonato, HCO_3^- (bicarbonato)		Clorato, ClO_3^-	acido clorico, $HClO_3$
		Perclorato, ClO_4^-	acido perclorico, $HClO_4$

* Nome della soluzione acquosa del composto. Il nome del composto in quanto tale è quello tra parentesi.

- Il nome dell'ossianione dotato del minimo numero di atomi di ossigeno sarà dato dalla forma in *-ito* con il prefisso *ipo-*, come in *ipoclorito*, ClO^-.
- L'ossianione dotato del massimo numero di atomi di ossigeno, per contro, riceverà il prefisso *per-* legato alla forma in *-ato*, da cui, per esempio, *perclorato*, ClO_4^-.

Ipo deriva dal greco «sotto»; *per* deriva dal latino, ha valore rafforzativo e suggerisce che l'attitudine dell'elemento a combinarsi con l'ossigeno sia stata soddisfatta.

Questi criteri di denominazione degli ioni poliatomici sono riassunti nell'Appendice 3A; alcuni casi più comuni sono elencati nella Tabella D.1.

In alcuni anioni figura l'idrogeno, per esempio in HS^- o in HCO_3^-. Il nome di questi anioni inizia con «idrogeno», per cui HS^- sarà idrogenosolfuro e HCO_3^- idrogenocarbonato. Secondo un sistema di nomenclatura più vecchio e tuttora in uso, l'anione contenente idrogeno si denominava facendo precedere il prefisso *bi-*, da cui ione bicarbonato per HCO_3^-. Nell'anione possono figurare due atomi di idrogeno, come in $H_2PO_4^-$: lo ione è denominato come anione diidrogeno-, e in questo caso si parlerà di diidrogenofosfato.

Autoesame D.1A Scrivete (a) il nome dello ione IO^- e (b) la formula dello ione idrogenosolfito.

[*Risposta*: (a) Ipoiodito; (b) HSO_3^-]

Autoesame D.1B Scrivete (a) il nome dello ione $H_2AsO_4^-$ e (b) la formula dello ione clorato.

I nomi degli anioni monoatomici terminano in -uro. Gli ossianioni sono anioni che contengono atomi di ossigeno. Nell'ambito della stessa serie di ossianioni la desinenza -ato indica un numero di atomi di ossigeno maggiore della desinenza -ito. In una serie di tre o più ossianioni correlati, il prefisso per- indica la presenza del massimo numero di atomi di ossigeno, il prefisso ipo- la presenza del numero minimo.

D.3 La denominazione dei composti ionici

Un composto ionico è denominato indicando prima il nome del catione, seguito dal nome dell'anione, con l'omissione del termine *ione*. Se occorre distinguere tra cariche differenti, va indicato il numero di ossidazione del catione. Tuttavia, se il catione deriva da un elemento che esiste solo in uno stato di carica (vedi Figura C.6), allora il numero di ossidazione può essere omesso. Avremo dunque potassio cloruro, KCl, per il composto che contiene ioni K^+ e ioni Cl^-, e ammonio nitrato (NH_4NO_3), contenente gli ioni NH_4^+ e NO_3^-. Nella letteratura italiana continua a essere più usata la denominazione che vede precedere il no-



Figura D.1 I cristalli azzurri di solfato di rame(II) pentaidrato ($CuSO4{\cdot}5H_2O$) perdono acqua al di sopra di 150 °C e formano una polvere anidra bianca ($CuSO_4$). Il colore viene ripristinato per aggiunta di acqua e, in effetti, il solfato di rame anidro manifesta una così forte affinità per l'acqua che già all'aria, reagendo con l'umidità, si presenta colorato in azzurro pallido. (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.) VideoLab D.1

Tabella D.2
Prefissi utilizzati nel denominare i composti

Prefisso	Significato
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
esa-	6
epta-	7
otta-	8
nona-	9
deca-	10
endeca-	11
dodeca-	12

me dell'anione e indicare il catione come complemento di specificazione: cloruro di potassio per KCl, nitrato di ammonio per NH_4NO_3, e così via. Il cloruro di cobalto che contiene ioni Co^{2+} ($CoCl_2$) è chiamato cloruro di cobalto(II) (o cobalto(II) cloruro), mentre $CoCl_3$ contiene ioni Co^{3+} ed è chiamato cloruro di cobalto(III) (o cobalto(III) cloruro). Notate che il numero di ioni cloruro è determinato dalla necessità di bilanciare le cariche.

Alcuni composti ionici danno luogo a cristalli che incorporano, insieme agli ioni propri del composto, una proporzione definita di molecole di acqua; questi composti si dicono **idrati**. Per fare un esempio, il solfato di rame(II) si presenta normalmente sotto forma di cristalli azzurri della composizione $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ (Figura D.1). Il punto di questa formula serve a separare dal resto della formula l'*acqua di idratazione*, e il numero prima di H_2O indica quante molecole d'acqua sono presenti in ciascuna unità formula. Gli idrati si denominano indicando prima il nome del composto e poi facendo seguire il termine *idrato* preceduto dal prefisso che deriva dal greco e che indica il numero di molecole di acqua contenute in ciascuna unità formula (Tabella D.2). Per esempio, il nome di $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, la forma azzurra comune di questo composto, sarà solfato di rame(II) pentaidrato.

IN PRATICA... **D.1 Come denominare i composti ionici**

Il fondamento concettuale

Lo scopo della nomenclatura chimica è di essere semplice e priva di ambiguità. Il procedimento è diverso a seconda che si tratti di composti ionici o molecolari, ed è quindi necessario stabilire di quale tipo di composto si tratta. Questo inserto descrive la procedura per denominare i composti ionici. La nomenclatura dei composti molecolari verrà spiegata nell'inserto «In pratica...» D.2.

Il procedimento

Per designare un composto ionico, denominiamo gli ioni che lo costituiscono e poi combiniamo i nomi di questi ioni.

Fase 1 Si identificano il catione e l'anione (vedi Tabella D.1 o Appendice 3A, se occorre). Per determinare il numero di ossidazione si stabilisce quale carica cationica è necessaria per compensare la carica negativa totale degli anioni.

Fase 2 Si denomina il catione. Se il metallo può dar luogo a più di un numero di ossidazione (avviene per la maggior parte dei metalli di transizione e per i metalli dei gruppi da 12 a 15), se ne fornisce la carica con il numero romano tra parentesi.

Fase 3 Si denomina l'anione. Se l'anione è monoatomico, si muta la desinenza del nome dell'elemento in *-uro*. Si combinano i nomi degli ioni, mettendo il catione per primo.

Per un ossianione:

(a) per gli elementi che formano due ossianioni, si attribuisce la desinenza *-ato* allo ione dotato del maggior numero di atomi di ossigeno, e *-ito* all'altro;

(b) nel caso di elementi che danno luogo a una serie di quattro ossianioni si attribuiranno il prefisso *ipo-* al nome dell'anione dotato del minimo numero di atomi di ossigeno e il prefisso *per-* a quello dotato del massimo numero di atomi di ossigeno.

Nel caso di altri anioni poliatomici cercate il nome dello ione nella Tabella D.1 o nell'Appendice 3A. Se è presente l'idrogeno, si aggiunge la parola idrogeno al nome dell'anione. Se sono presenti due atomi di idrogeno si aggiunge diidrogeno al nome dell'anione.

Fase 4 Se nella formula compaiono molecole di acqua il composto è un idrato. Si aggiungerà la parola *idrato* con un prefisso di origine greca che indichi il numero delle molecole di H_2O.

Per esaminare come possono essere applicate queste regole vedi l'Esempio D.1.

ESEMPIO D.1 **La denominazione dei composti ionici**

Se si lavora in ambito scientifico, è necessario conoscere sia i nomi sia le formule dei composti, perché a volte solo uno dei due è riportato sull'etichetta di un contenitore. Fornite il nome (a) del composto solido verde $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, che viene utilizzato per sintetizzare alcuni composti organici, e (b) di $Ba(ClO_4)_2$, che conferisce una colorazione verde ai fuochi d'artificio.

STRATEGIA Si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica…» D.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si identificano catione e anione:

(a) **$CrCl_3 \cdot 6H_2O$:** Cr^{3+}, Cl^- (b) **$Ba(ClO_4)_2$:** Ba^{2+}, ClO_4^-

Fase 2 Si denomina il catione, indicando la carica del catione del metallo di transizione con un numero romano tra parentesi.
Si noti che nella parte (a) vi sono tre ioni Cl^-, per cui la carica presente su Cr dev'essere +3:

cromo(III) bario

Fase 3 Si denomina l'anione e si combinano i nomi di catione e anione. Dato che il cloro forma una serie di quattro ossianioni, aggiungete il prefisso *per-* all'ossianione in (b):

cloruro di cromo(III) perclorato di bario

Fase 4 Se è presente H_2O, si aggiunge il termine *idrato* con il prefisso greco corrispondente al numero posto davanti a H_2O:

cloruro di cromo(III) esaidrato

Autoesame D.2A Denominate i composti (a) $NiCl_2 \cdot 2H_2O$; (b) AlF_3; (c) $Mn(IO_2)_2$.
[*Risposta*: (a) cloruro di nichel(II) diidrato; (b) fluoruro di alluminio; (c) iodito di manganese(II)]

Autoesame D.2B Denominate i composti (a) $AuCl_3$; (b) CaS; (c) Mn_2O_3.

Esercizi correlati D.7, D.8

I composti ionici si denominano indicando il nome del catione (con il suo numero di ossidazione, se è possibile più di una carica), seguito dal nome dell'anione. Gli idrati si denominano aggiungendo la parola idrato preceduta dal prefisso di origine greca indicante il numero delle molecole di acqua di idratazione che figurano nell'unità formula.

D.4 La denominazione dei composti molecolari inorganici

Molti composti molecolari inorganici semplici si denominano usando i prefissi della Tabella D.2 per indicare il numero degli atomi di ciascun tipo presenti. Se di un elemento è presente un solo atomo non usiamo includere il prefisso; per esempio NO_2 sarà diossido di azoto. Un'eccezione importante alla regola è data dal monossido di carbonio, CO. Per i composti molecolari binari comuni (i composti molecolari di due soli elementi) si fa terminare in *-uro* il nome degli elementi che compaiono più a destra nella tavola periodica:

tricloruro di fosforo, PCl_3
ossido di diazoto, N_2O
esafluoruro di zolfo, SF_6
pentossido di diazoto, N_2O_5

Fanno eccezione a queste regole gli ossidi del fosforo e quei composti che sono generalmente noti con nomi comuni. Gli ossidi di fosforo si distinguono in ge-

Tabella D.3
Nomi comuni di alcuni composti molecolari semplici

Formula	Nome comune
NH_3	ammoniaca
N_2H_4	idrazina
NH_2OH	idrossilammina
PH_3	fosfina
NO	ossido nitrico
N_2O	ossido nitroso
C_2H_4	etilene
C_2H_2	acetilene

nere mediante il numero di ossidazione del fosforo calcolato come se l'elemento fosse un metallo e l'ossigeno figurasse come O^{2-}. Per esempio, P_4O_6 si denomina ossido di fosforo(III), come se fosse costituito da $(P^{3+})_4(O^{2-})_6$, e P_4O_{10} si denomina ossido di fosforo(V), come se fosse $(P^{5+})_4(O^{2-})_{10}$. Si tratta, invece, di composti molecolari. Taluni composti molecolari, come NH_3 e H_2O, hanno nomi comuni ampiamente adoperati (Tabella D.3).

La formula molecolare dei composti formati tra l'idrogeno e i non metalli dei gruppi 16 o 17 si scrive facendo precedere l'atomo di idrogeno; per esempio, la formula del cloruro di idrogeno è HCl, quella del solfuro di idrogeno è H_2S. Questi ultimi composti, disciolti nell'acqua, agiscono spesso da acidi, e come acidi li si denomina. Gli acidi binari si denominano aggiungendo la desinenza *-idrico* e facendo precedere, appunto, il termine *acido*; per esempio HCl in acqua diviene acido cloridrico, H_2S in acqua diviene acido solfidrico. La **soluzione acquosa**, è indicata facendo seguire alla formula la notazione (aq). Per esempio, HCl, il composto in quanto tale, è cloruro di idrogeno, mentre HCl(aq), la sua soluzione acquosa, è acido cloridrico.

Un **ossiacido** è un composto molecolare acido che contiene ossigeno. Gli ossiacidi sono progenitori degli ossianioni, nel senso che questi ultimi si ottengono allontanando uno o più ioni idrogeno (vedi Tabella D.1). In generale gli ossiacidi che terminano in *-ico* sono i progenitori degli ossianioni che terminano in *-ato*, e gli ossiacidi in *-oso* sono i progenitori degli ossianioni che terminano in *-ito*. Per fare un esempio, il composto molecolare acido solforico, H_2SO_4, è l'acido progenitore dello ione solfato, SO_4^{2-}. Analogamente il progenitore dello ione solfito, SO_3^{2-}, è il composto molecolare H_2SO_3, acido solforoso.

IN PRATICA… D.2 Come denominare i composti molecolari inorganici semplici

Il fondamento concettuale

Lo scopo della nomenclatura chimica è la semplicità e l'assenza di ambiguità. Il nome sistematico specifica gli elementi presenti nella molecola e il numero dei loro atomi.

Il procedimento

Si determina il tipo di composto e si applicano le regole corrispondenti.

- **Composti molecolari binari diversi dagli acidi**

Se la formula non inizia per H il composto, generalmente, non sarà un acido.

Fase 1 Si scrive il nome del primo elemento, seguito dal secondo elemento con la desinenza cambiata in *-uro*. Se il secondo elemento è l'ossigeno si usa il termine «ossido».

Fase 2 Si aggiunge il prefisso per indicare il numero di atomi di ciascun elemento. Di solito si omette «mono-».

Un'eccezione è rappresentata dagli ossidi di fosforo, denominati come se fossero composti ionici.

Vedi Esempio D.2(a) e (b).

- **Gli acidi**

La formula di un acido inorganico inizia tipicamente con H; gli ossiacidi hanno formula che inizia per H e termina per O. Si distinguono gli idruri binari, come HX, che non si denominano come acidi, dalle rispettive soluzioni acquose, HX(aq), che sono denominati come acidi.

Se il composto è un acido binario in soluzione, al nome dell'elemento, preceduto dalla parola acido, si aggiunge la desinenza *-idrico*.

Vedi Esempio D.2(c).

Se il composto è un ossiacido, se ne trae il nome da quello dello ione poliatomico che esso produce, come spiegato nell'inserto «In pratica…» D.1. In generale:

- gli ioni in *-ato* derivano dagli acidi in *-ico*
- gli ioni in *-ito* derivano dagli acidi in *-oso*

Si conservano gli eventuali prefissi, come *ipo-* o *per-*. Vedi Appendice 3A per un metodo sistematico di denominazione degli ossiacidi.

Vedi Esempio D.2(d).

ESEMPIO D.2 **La denominazione dei composti molecolari inorganici**

Fornite i nomi dei composti (a) N_2O_4, un tempo studiato come combustibile per razzi, (b) ClO_2, che viene impiegato per disinfettare l'acqua, (c) HI(aq), che viene impiegato nella sintesi della metamfetamina; e (d) HNO_2, che si forma nell'atmosfera durante i temporali con fulmini.

STRATEGIA Si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica…» D.2.

RISOLUZIONE

I composti (a) e (b) non sono acidi e il secondo elemento è l'ossigeno.

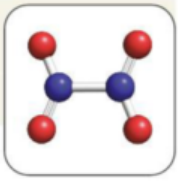
Fase 1 Si scrivono le parole «ossido di», seguite dal nome del primo elemento.

(a) -ossido di -azoto; (b) -ossido di -cloro

Fase 2 Si aggiungono i prefissi per indicare il numero di atomi di ciascun elemento. Il prefisso «mono» viene solitamente omesso.

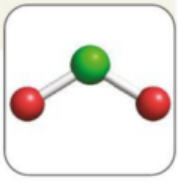
(a) La molecola N_2O_4 contiene due atomi di azoto e quattro di ossigeno.

Tetrossido di diazoto



(b) La molecola ClO_2 contiene un atomo di cloro e due di ossigeno.

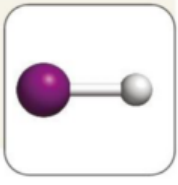
Diossido di cloro



I composti (c) e (d) sono acidi.

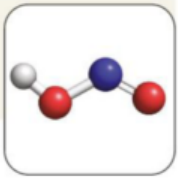
(c) Dato che il composto è un acido binario in soluzione, si aggiunge *-idrico* alla radice del nome dell'elemento e si fa precedere, appunto, il termine *acido*. HI(aq) è l'acido binario che si forma disciogliendo nell'acqua lo ioduro di idrogeno.

Acido iodidrico (il composto molecolare HI è lo ioduro di idrogeno)



(d) Poiché il composto è un ossiacido, si ricava il nome dall'acido da quello dello ione poliatomico che esso produce, come indicato nell'inserto «In pratica…» D.1 HNO_2 è un ossiacido, progenitore dello ione nitrito, NO_2^-.

Acido nitroso



Autoesame D.3A Denominate i composti (a) HCN(aq); (b) BCl_3; (c) IF_5 [*Risposta*: (a) Acido cianidrico; (b) tricloruro di boro; (c) pentafluoruro di iodio]

Autoesame D.3B Denominate i composti (a) PCl_3; (b) SO_3; (c) HBr(aq).

Esercizi correlati D.9-D.12

ESEMPIO D.3 **Scrivere la formula di un composto binario a partire dal nome**

Scrivete la formula di (a) cloruro di cobalto(II) esaidrato, un composto di colore rosa impiegato come indicatore dei livelli di umidità; e (b) trisolfuro di diboro, che è impiegato per produrre alcuni tipi di batterie al litio.

STRATEGIA Prima di tutto verificate se i composti sono ionici o molecolari. Molti composti che contengono un metallo hanno carattere ionico. Scrivete per primo il simbolo del metallo, poi quello del non metallo. Le cariche degli ioni si determinano come mostrato negli Esempi C.1 e C.2. Per bilanciare le cariche si ricorre ai pedici. Normalmente i composti di due non metalli hanno carattere molecolare e la loro formula si scrive invertendo i nomi dei simboli e interponendo la preposizione «di»; i pedici corrisponderanno al numero indicato dal prefisso.

RISOLUZIONE

(a) Si stabilisce se il composto è ionico o molecolare.

Metallo e non metallo, quindi ionico.

Si determina la carica del catione.

Il II per il cobalto indica una carica +2, quindi Co^{2+}.

Si determina la carica dell'anione.

Cl appartiene al gruppo 17, per cui ha carica $17 - 18 = -1$, quindi Cl^-.

Si bilanciano le cariche.

Per ogni ione Co^{2+} servono 2 ioni Cl^-, quindi $CoCl_2$.

Si aggiunge l'acqua di idratazione.

Esaidrato, quindi 6 molecole d'acqua: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

(b) Si determina se il composto è ionico o molecolare.

Due non metalli, quindi molecolare.

Si convertono i prefissi in pedici.

di = 2; tri = 3, quindi B_2S_3.

Autoesame D.4A Scrivete le formule di (a) ossido di vanadio(V); (b) carburo di magnesio; (c) tetrafluoruro di germanio; (d) triossido di diazoto.

[*Risposta*: (a) V_2O_5; (b) Mg_2C; (c) GeF_4; (d) N_2O_3]

Autoesame D.4B Scrivete la formula di (a) solfuro di cesio tetraidrato; (b) ossido di manganese(VII); (c) cianuro di idrogeno (un gas velenoso); (d) dicloruro di dizolfo.

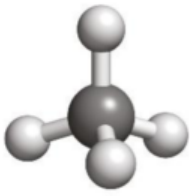
Esercizi correlati D.3, D.4, D.15, D.16

I composti molecolari binari si denominano utilizzando prefissi per indicare il numero degli atomi di ciascun elemento presenti; l'elemento denominato per primo ha la desinenza -uro ed è seguito dalla preposizione «di».

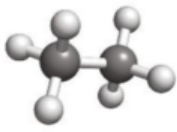
D.5 Il nome di alcuni composti organici comuni

I composti organici sono milioni, e molti sono costituiti da molecole intricatissime, per cui i nomi possono risultare assai complicati. Tuttavia, per la maggior parte di questo testo, vi basterà conoscere solo pochi semplici composti organici, e in questo paragrafo ne presenteremo alcuni.

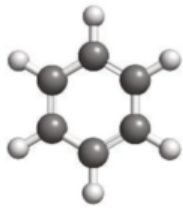
I composti del carbonio e dell'idrogeno si definiscono **idrocarburi**. Ne fanno parte il metano, CH_4 (**1**), l'etano, C_2H_6 (**2**) e il benzene, C_6H_6 (**3**). Gli



1 Metano, CH_4



2 Etano, C_2H_6



3 Benzene, C_6H_6

Tabella D.4

La nomenclatura degli alcani

Numero di atomi di carbonio	Formula	Nome dell'alcano	Nome del gruppo alchilico
1	CH_4	metano	metile
2	CH_3CH_3	etano	etile
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propile
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butile
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentile
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	esano	esile
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	eptano	eptile
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ottano	ottile
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonile
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decile
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecile
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecile

idrocarburi che non contengono legami multipli carbonio-carbonio si dicono **alcani**. Di conseguenza metano ed etano sono alcani. La Tabella D.4 riporta gli alcani non ramificati fino a 12 atomi di carbonio. Si noti come per denominare gli alcani con 5 o più atomi di carbonio si faccia uso di prefissi. Gli idrocarburi dotati di doppi legami si dicono **alcheni**. L'etene, $CH_2{=}CH_2$, è l'esempio di alchene più semplice; si usava (e si usa ancora diffusamente) chiamarlo etilene. Il benzene appare come un idrocarburo dotato di doppi legami, ma le sue proprietà sono così particolari che lo si considera come il progenitore di un'intera classe di composti detti **composti aromatici**. L'anello esagonale del benzene è eccezionalmente stabile e lo si ritrova in molti composti importanti. Specifici gruppi atomici derivabili dagli idrocarburi, come $-CH_3$, metile, o $-CH_2CH_3$, etile, si denominano mutando la desinenza del nome dell'idrocarburo progenitore in *-ile* e sono detti gruppi alchilici.

In chimica industriale gli alcheni sono comunemente denominati olefine, un termine di origine francese che significa «formanti oli».

Gli idrocarburi costituiscono l'intelaiatura di base di tutti i composti organici, le cui diverse classi vedono uno o più atomi di idrogeno sostituiti da altri atomi o gruppi di atomi. Tutto ciò che in questo momento vi occorre sapere è che vi sono tre classi di composti noti come alcol, acidi carbossilici e aloalcani (o alogenoalcani).

Un **alcol** è un composto organico che contiene il gruppo $-OH$.

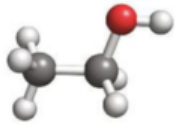
L'etanolo, CH_3CH_2OH (**4**), l'«alcol» presente nella birra e nel vino, è una molecola dell'etano nella quale un atomo di idrogeno è stato sostituito da un gruppo $-OH$. CH_3OH (**5**) è il metanolo, un alcol tossico, un tempo detto spirito di legno.

Un **acido carbossilico** è un composto che contiene il **gruppo carbossile**, $-COOH$ (**6**).

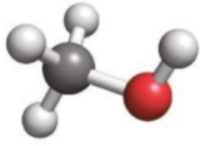
L'esempio più comune è offerto dall'acido acetico, CH_3COOH (**7**), che conferisce all'aceto il suo caratteristico odore agro. L'acido formico, HCOOH (**8**) è presente nel veleno delle formiche.

Un **aloalcano** (o alogenoalcano) presenta lo scheletro di un alcano nel quale uno o più atomi di idrogeno sono stati sostituiti da atomi di alogeno.

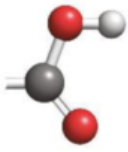
Tra gli aloalcani si annoverano il clorometano, CH_3Cl (**9**) e il triclorometano, $CHCl_3$ (**10**), noto come cloroformio e che costituì uno dei primi anestetici. Si



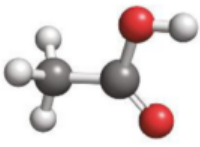
4 Etanolo, CH_3CH_2OH



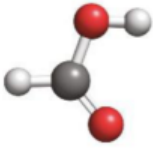
5 Metanolo, CH_3OH



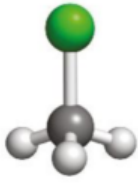
6 Gruppo carbossile, —COOH



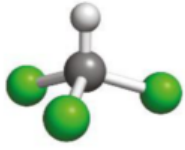
7 Acido acetico, CH_3COOH



8 Acido formico, HCOOH



9 Clorometano, CH_3Cl



10 Triclorometano, $CHCl_3$

noti che nella formazione del nome si utilizza quello dell'alogeno come prefisso fluoro-, cloro-, bromo- e iodo- a cui si aggiunge un ulteriore prefisso per indicarne il numero.

Autoesame D.5A (a) Denominate CH_2BrCl. (b) Che genere di composto è $CH_3CH(OH)CH_3$?

[*Risposta*: (a) Bromoclorometano; (b) alcol]

Autoesame D.5B (a) Denominate $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. (b) Che genere di composto è CH_3CH_2COOH?

Il nome dei composti organici si basa su quello degli idrocarburi ai quali sono riferibili; gli alcol contengono gruppi –OH, gli acidi carbossilici contengono gruppi –COOH, gli aloalcani atomi di alogeno.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* D?

Avete imparato a scrivere i nomi dei composti chimici a partire dalle loro formule, e a scrivere le formule dei composti a partire dai loro nomi. Avete anche imparato a identificare alcuni composti organici semplici.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Denominare ioni e composti ionici contenenti comuni ioni poliatomici, e idrati (Autoesame D.1, «In pratica…» D.1, ed Esempio D.1).
- ☐ **2.** Denominare composti inorganici molecolari binari e ossiacidi («In pratica…» D.2, ed Esempio D.2).
- ☐ **3.** Scrivere le formule di composti inorganici binari a partire dai loro nomi (Esempio D.3).
- ☐ **4.** Denominare gli idrocarburi semplici e il metano sostituito (Paragrafo D.5).
- ☐ **5.** Identificare alcol, acidi carbossilici e aloalcani in base alla formula (Autoesame D.5).

FONDAMENTI D Esercizi

D.1 Scrivete (a) il nome dello ione BrO_2^- e (b) la formula dello ione idrogeno solfito.

D.2 Scrivete (a) il nome dello ione CN^- e (b) la formula dello ione periodato.

D.3 Scrivete la formula di (a) cloruro di manganese(II); (b) fosfato di calcio; (c) solfito di alluminio; (d) nitruro di magnesio.

D.4 Scrivete la formula di (a) idrossido di bario; (b) fosfito di cobalto(II); (c) bromuro di manganese(II); (d) solfuro di cromo(III).

D.5 Denominate i seguenti composti:
(a) PF_5; (b) IF_3; (c) OF_2; (d) B_2Cl_4; (e) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$;
(f) $HgBr_2$; (g) $Fe_2(HPO_4)_3$; (h) W_2O_5; (i) $OsBr_3$.

D.6 Denominate i seguenti composti:
(a) P_2S_5; (b) SO_3; (c) SiO_2; (d) S_2F_4; (e) $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$;
(f) Cr_2O_3; (g) $Ir(HCO_3)_3$; (h) $Sr(BrO)_2$; (i) $MoBr_4$.

D.7 Denominate i seguenti composti ionici, scrivendo, quando opportuno, sia i nomi attuali sia quelli più vecchi.
(a) $Ca_3(PO_4)_2$, principale componente inorganico delle ossa; (b) SnS_2; (c) V_2O_5; (d) Cu_2O.

D.8 In laboratorio si trovano comunemente i seguenti composti ionici. Scrivete il nome attuale di (a) $NaHCO_3$ (bicarbonato di soda); (b) Hg_2Cl_2 (calomelano); (c) NaOH (liscivia); (d) ZnO (calamina).

D.9 Denominate i seguenti composti molecolari binari:
(a) SF_6; (b) N_2O_5; (c) NI_3; (d) XeF_4; (e) $AsBr_3$; (f) ClO_2.

D.10 In laboratorio si trovano comunemente i seguenti composti. Denominateli uno per uno. (a) SiO_2 (silice); (b) SiC (carborundum); (c) N_2O (un anestetico generale); (d) P_4O_{10} (agente disidratante, o anidrificante, per i solventi organici); (e) CS_2 (solvente); (f) SO_2 (sbiancante); (g) NH_3 (reagente di uso comune).

D.11 Le seguenti soluzioni acquose sono comuni acidi di laboratorio. Come si chiamano? (a) HCl(aq); (b) H_2SO_4(aq); (c) HNO_3(aq); (d) CH_3COOH(aq); (e) H_2SO_3(aq); (f) H_3PO_4(aq).

D.12 Denominate ciascuno dei seguenti acidi:
(a) H_2SeO_4(aq); (b) $HClO_2$(aq); (c) HIO_4(aq);
(d) H_3PO_3(aq); (e) HBrO(aq); (f) H_2S(aq).

D.13 Scrivete la formula di (a) acido perclorico; (b) acido ipocloroso; (c) acido ipoiodoso; (d) acido fluoridrico; (e) acido fosforoso; (f) acido periodico.

D.14 Scrivete la formula di (a) acido nitroso; (b) acido carbonico; (c) acido idroselenico; (d) acido bromoso; (e) acido iodico; (f) acido tellurico.

D.15 Scrivete la formula di (a) diossido di titanio; (b) tetracloruro di silicio; (c) disolfuro di carbonio; (d) tetrafluoruro di zolfo; (e) solfuro di litio; (f) pentafluoruro di antimonio; (g) pentossido di diazoto; (h) eptafluoruro di iodio.

D.16 Scrivete la formula di (a) pentossido di diazoto; (b) ioduro di idrogeno; (c) difluoruro di ossigeno; (d) tricloruro di

fosforo; (e) triossido di zolfo; (f) tetrabromuro di carbonio; (g) trifluoruro di bromo.

D.17 Scrivete la formula dei composti ionici costituiti da (a) ioni zinco e fluoruro; (b) ioni bario e nitrato; (c) ioni argento e ioduro; (d) ioni litio e nitruro; (e) ioni cromo(III) e solfuro.

D.18 Scrivete la formula dei composti ionici costituiti da (a) ioni calcio e bromuro; (b) ioni ammonio e fosfito; (c) ioni cesio e ossido; (d) ioni gallio e solfuro; (e) ioni litio e nitruro

D.19 (a) Scrivete la formula e il nome del composto che si forma quando l'elemento del gruppo 2 e del periodo 6 si combina con l'elemento del gruppo 17 e del periodo 3. (b) Il composto è molecolare o ionico?

D.20 (a) Scrivete la formula e il nome del composto che si forma quando l'elemento del gruppo 13 e del periodo 3 si combina con l'elemento del gruppo 16 e del periodo 2. (b) Il composto è molecolare o ionico?

D.21 Denominate i composti che seguono: (a) Na_2SO_3; (b) Fe_2O_3; (c) FeO; (d) $Mg(OH)_2$; (e) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$; (f) PCl_5; (g) $Cr(H_2PO_4)_3$; (h) As_2O_3; (i) $RuCl_2$.

D.22 Denominate i composti che seguono: (a) $CrBr_2 \cdot 6H_2O$; (b) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; (c) $InCl_3$; (d) BrF; (e) CrO_3; (f) $Cd(NO_2)_2$; (g) $Ca(ClO_3)_2$; (h) $Ni(ClO_2)_2$; (i) V_2O_5.

D.23 Ciascuno dei nomi seguenti composti è denominato in modo sbagliato. Correggete gli errori. (a) $CuCO_3$, carbonato di rame(I); (b) K_2SO_3, solfato di potassio; (c) LiCl, clorito di litio.

D.24 Ciascuna delle seguenti formule è sbagliata. Correggete gli errori. (a) Solfato di sodio, $NaSO_4$; (b) clorito di magnesio, $Mg(ClO)_2$; (c) ossido di fosforo(V), P_2O_{10}.

D.25 Denominate ognuno dei seguenti composti organici: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

D.26 Denominate ognuno dei seguenti composti organici. (a) CH_4; (b) CH_3F; (c) CH_3Br; (d) CH_3I.

D.27 In un magazzino vi imbattete in alcuni vecchi flaconi etichettati: (a) ossido cobaltico monoidrato; (b) idrossido cobaltoso. Servendovi dell'Appendice 3C, scrivete i loro nomi attuali e le rispettive formule chimiche.

D.28 Dalle regole formali della nomenclatura chimica discende la denominazione di un certo composto usato come componente elettronico: titanato(IV) di bario, nel quale lo stato di ossidazione è +4. Provate a scriverne la probabile formula. Una volta identificate le regole per denominare gli ossianioni, suggerite il nome formale di H_2SO_4.

D.29 Un elemento E di un gruppo principale del periodo 3 forma il composto molecolare EH_4 e il composto ionico Na_4E. Identificate E e scrivete il nome dei due composti.

D.30 Un elemento E del gruppo principale del periodo 5 forma i composti ionici EBr_2 ed EO. Identificate E e scrivete il nome dei due composti.

D.31 Il nome di alcuni composti dell'idrogeno fa eccezione alle ordinarie regole di nomenclatura. Esaminate i composti seguenti, scrivetene il nome e riconosceteli come ionici o molecolari. (a) $LiAlH_4$; (b) NaH.

D.32 Il nome di alcuni composti dell'ossigeno fa eccezione alle ordinarie regole di nomenclatura. Esaminate i composti seguenti, scrivetene il nome e riconosceteli come ionici o molecolari. (a) KO_2; (b) Na_2O_2; (c) CsO_3.

D.33 Denominate i composti seguenti in analogia con composti del fosforo e dello zolfo: (a) H_2SeO_4; (b) Na_3AsO_4; (c) $CaTeO_3$; (d) $Ba_3(AsO_4)_2$; (e) H_3SbO_4; (f) $Ni_2(SeO_4)_3$.

D.34 Denominate i composti seguenti in analogia con composti del fosforo e dello zolfo: (a) AsH_3; (b) H_2Se; (c) Cu_2TeO_4; (d) $Ca_3(AsO_3)_2$; (e) NaH_2SbO_4; (f) $BaSeO_3$.

D.35 Che tipo di composto organico è (a) $CH_3CH_2CH_2OH$; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; (c) CH_3F.

D.36 Che tipo di composto organico è (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) CH_3CH_2Br; (c) CH_3CH_2COOH?

E Mole e massa molare

Campioni minuscoli contengono numeri astronomicamente elevati di molecole: 1 mL di acqua contiene 3×10^{22} molecole di H_2O, più delle stelle presenti nell'universo visibile. Come possiamo trovare il numero delle particelle presenti in un dato campione, ed esprimerlo in un modo semplice e chiaro?

È scomodo riferirsi ai grandi numeri, come per esempio 3×10^{22} atomi; sarebbe come se un rivenditore di filati si riferisse alle singole fibre anziché alle confezioni di dozzine di matasse. Per tener conto dei numeri enormi di atomi, ioni o molecole che figurano in un campione occorre un modo pratico di determinare e di riferire tali numeri.

E.1 La mole

I chimici usano riportare il numero degli atomi, degli ioni e delle molecole in una unità di misura detta *mole*. Una mole è l'analogo della dozzina del rivenditore di filati, che è definita come 12 oggetti. Nel caso di una mole,

> **1 mole** di oggetti contiene un numero di oggetti uguale a quello degli atomi di carbonio presenti in 12 g esatti di carbonio-12 (Figura E.1).

In che modo viene determinato questo numero? Innanzitutto, dovreste notare che una «dozzina» potrebbe essere definita, in un modo indiretto, come il nu-

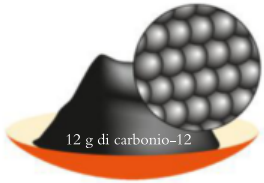


Figura E.1 Definizione della mole: misurando 12 g esatti di carbonio-12 avremo esattamente 1 mol di atomi di carbonio-12. Nel mucchietto formato sarà presente esattamente un numero di Avogadro di atomi.

Il termine *mole* deriva dal latino «massa pesante».



Figura E.2 Ogni campione è costituito da 1 mol di atomi dell'elemento. Spostandosi in senso orario, a partire dall'alto a destra, vi sono 32 g di zolfo, 201 g di mercurio, 207 g di piombo, 64 g di rame e 12 g di carbonio. (© 1991 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

mero di lattine in una «confezione da 12». Anche se non potete aprire il cartone per contare le singole lattine al suo interno, potete determinare quante lattine sono presenti pesando il cartone e dividendo la sua massa per quella di una lattina. Analogamente, per «contare» gli atomi in 12 g di carbonio-12, potreste dividere la massa di g di carbonio-12 per la massa di un singolo atomo. La spettrometria di massa ha stabilito che la massa di un atomo di carbonio-12 vale $1{,}992\ 65 \times 10^{-23}$ g, e di conseguenza il numero degli atomi in 12 g esatti di carbonio-12 è

$$\text{Numero di atomi di C} = \frac{\overbrace{12\text{ g [esattamente]}}^{\text{massa del campione}}}{1{,}992\ 65 \times 10^{-23}\text{ g}} = 6{,}0221 \times 10^{23}$$

Dato che la mole è uguale a questo numero, la definizione può essere applicata a *qualsiasi* oggetto, non solo agli atomi di carbonio (Figura E.2):

1 mole di oggetti vuol dire $6{,}0221 \times 10^{23}$ oggetti dati

Pertanto, 1 mole di atomi di qualsiasi elemento, 1 mole di ioni, e 1 mole di molecole contengono ciascuna, rispettivamente, $6{,}0221 \times 10^{23}$ atomi, ioni e molecole[4]. Il simbolo per l'unità mole è mol; quindi, mol è il simbolo della mole come g è quello del grammo.

Proprio come 1 g e 1 m sono unità di misura di proprietà fisiche, così lo è l'unità 1 mol: si tratta dell'unità di misura della proprietà fisica che definiamo formalmente **quantità di sostanza**, *n*. Tale denominazione ha trovato comunque scarso favore presso i chimici, che familiarmente parlano di *n* come del «numero di moli». Un compromesso che trova consenso crescente consiste nel considerare *n* come la «quantità chimica» o semplicemente la «quantità» di entità presenti in un campione. In definitiva 1,0000 mol di atomi di idrogeno ($6{,}0221 \times 10^{23}$ atomi di idrogeno), che si scrive 1,0000 mol H, individua la quantità chimica di atomi di idrogeno del campione. Consultatevi con il docente sulla necessità (o l'opportunità) di usare o meno il termine formale. Trattandosi di una unità SI, la mole può essere accompagnata da prefissi. Per esempio, 1 mmol = 10^{-3} mol, e 1 μmol = 10^{-6} mol. Quando hanno a che fare con prodotti rari o costosi, di origine naturale o impiegati in ambito farmaceutico, i chimici si imbattono in tali piccole quantità.

Il numero di oggetti per mole, $6{,}0221 \times 10^{23}$ mol^{-1}, prende il nome di **costante di Avogadro**, N_A, in onore dello scienziato italiano del diciannovesimo secolo Amedeo Avogadro (Figura E.3), che contribuì a stabilire l'esistenza degli atomi. La costante di Avogadro serve a convertire la quantità chimica (il numero di moli) in numero di atomi, ioni o molecole presenti in detta quantità:

$$\begin{aligned}\text{numero di oggetti} &= \text{quantità in moli} \times \text{numero di oggetti per mole} \\ &= \text{quantità in moli} \times \text{costante di Avogadro}\end{aligned}$$

Denotando con N il numero degli oggetti e con n la quantità di sostanza (in moli), tale relazione diventa

$$N = nN_A \qquad (1)$$

4. All'inizio del 2018 la IUPAC ha pubblicato una raccomandazione ufficiale, in cui si propone un aggiornamento della definizione di mole. Secondo questa nuova definizione, una mole contiene esattamente $6{,}02214076 \times 10^{23}$ entità elementari (numero di Avogadro); viene quindi eliminato il riferimento a 12 g di ^{12}C.
È previsto che alla fine del 2018 la conferenza generale dei pesi e delle misure riveda le definizioni di mole, kilogrammo, ampere e kelvin e che le definizioni aggiornate entrino in vigore nel 2019. [N.d.T.]



Figura E.3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, conte di Quaregna e Cerreto (1776-1856). (SPL/Science Source.)

È utile sapere che... la costante di Avogadro non è un numero puro, bensì una quantità dotata di unità di misura. Quando ci si riferisce al *numero di Avogadro* si intende il numero puro $6{,}0221 \times 10^{23}$.

Per non creare equivoci, nel parlare di moli occorre specificare le entità (atomi, molecole, unità formula o ioni) delle quali stiamo parlando. Per esempio, l'idrogeno è presente in natura come gas costituito da molecole, ciascuna composta a sua volta da due atomi e denotata H_2. Scriviamo 1 mol H se vogliamo riferirci ad atomi di idrogeno, o 1 mol H_2 se intendiamo molecole di idrogeno; non scrivete «1 mol di idrogeno», perché risulta ambiguo. Ovviamente 1 mol H_2 corrisponde a 2 mol H.

ESEMPIO E.1 **La conversione di un numero di atomi in moli**

I ricercatori che si occupano di nanotecnologie hanno messo a punto sistemi in grado di immagazzinare grandi quantità di idrogeno. Questo tipo di ricerca è di vitale importanza per trovare modi di trasportare idrogeno in modo sicuro ed economico nei veicoli «ecologici». Supponete di aver sviluppato un dispositivo per l'immagazzinamento di idrogeno in grado di contenere $1{,}29 \times 10^{24}$ atomi di idrogeno. Qual è la quantità chimica (in moli) di atomi di idrogeno che può essere immagazzinata nel dispositivo?

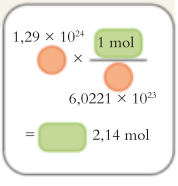
PREVISIONE Poiché il numero di atomi del campione è maggiore di 6×10^{23}, possiamo attenderci che sia presente più di 1 mol di atomi.

STRATEGIA Ai fini del calcolo trasformeremo l'Equazione 1 in $n = N/N_A$, introducendo poi i dati.

RISOLUZIONE

Da $n = N/N_A$,

$$n = \frac{1{,}29 \times 10^{24}\,\text{H}}{6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 2{,}14\ \text{mol H}$$



CONCLUSIONE Come previsto, il dispositivo contiene più di 1 mol di atomi di idrogeno.

Autoesame E.1A Si è constatato che un campione di un farmaco estratto da un frutto, adoperato dalla popolazione Achuar Jivaro del Perù per curare le infezioni fungine, contiene $2{,}58 \times 10^{24}$ atomi di ossigeno. Qual è la quantità (in moli) di atomi O nel campione?

[*Risposta*: 4,28 mol O]

Autoesame E.1B Una tazzina di caffè contiene 3,14 mol H_2O: quale numero di atomi di idrogeno è presente?

Esercizi correlati E.7, E.8, E.18

Le quantità di atomi, ioni o molecole di un campione si esprimono in moli, e la costante di Avogadro, N_A, serve a convertire il numero di particelle in numero di moli.

E.2 La massa molare

Come si fa a determinare la quantità di sostanza se non è possibile contare direttamente gli atomi? La si trova se si conosce la massa del campione e la **massa molare**, M, cioè la massa di una mole di particelle:

- la massa molare di un *elemento* è la massa di una mole dei suoi *atomi*;
- la massa molare di un *composto molecolare* è la massa di una mole delle sue *molecole*;

- la massa molare di un *composto ionico* è la massa di una mole delle sue *unità formula*.

Le unità di misura della massa molare sono sempre i grammi per mole ($g \cdot mol^{-1}$). La massa di un campione vale la quantità (in moli) moltiplicata per la massa per mole (la massa molare),

$$\text{massa del campione} = \text{quantità in moli} \times \text{massa per mole}$$

Quindi, se denotiamo la massa totale del campione con m, si può scrivere

$$m = nM \qquad (2)$$

Ne deriva che $n = m/M$. Pertanto, se desideriamo trovare il numero di moli, n, dividiamo la massa totale, m, del campione per la massa molare delle specie presenti.

ESEMPIO E.2 **Il calcolo della quantità di atomi in un campione**

Il gas fluoro è così reattivo che reagisce in modo esplosivo con quasi ogni altro elemento. Se dovete lavorare con il fluoro e realizzare delle osservazioni quantitative, è molto importante conoscere quanto materiale avete a disposizione. Calcolate (a) la quantità (in moli) di F_2 e (b) il numero degli atomi di F in 22,5 g di F_2. La massa molare della molecola di fluoro è 38,00 $g \cdot mol^{-1}$ o, più specificamente, 38,00 $g \cdot (mol\ F_2)^{-1}$.

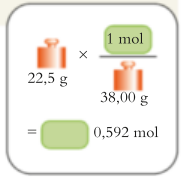
PREVISIONE Poiché la massa del campione di fluoro è minore della massa di 1 mol di F_2, ci aspettiamo che il campione contenga meno di 1 mol di F_2.

STRATEGIA Per trovare la quantità in moli si divide la massa del campione per la massa molare.

RISOLUZIONE

(a) Da $n = m/M$,

$$n(F) = \frac{22{,}5\ g}{38{,}00\ g \cdot (mol\ F_2)^{-1}} = \frac{22{,}5}{38{,}00}\ mol\ F$$
$$= 0{,}592\ mol\ F_2$$



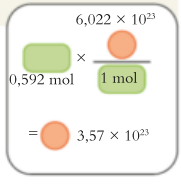
CONCLUSIONE Come previsto, è presente meno di 1 mol di F_2.

È utile sapere che... per evitare ambiguità, nei calcoli bisogna specificare l'identità (in questo caso molecole di fluoro, F_2, e non atomi di fluoro, F) tra le unità di misura.

(b) Per calcolare il numero effettivo, N, di atomi presenti in un campione, si moltiplica la quantità in moli per la costante di Avogadro:

da $N = nN_A$,

$$N = (0{,}592\ mol\ F_2) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1})$$
$$= 3{,}57 \times 10^{23}\ F_2$$



Dato che ciascuna molecola F_2 contiene 2 atomi F,

$$N = 3{,}57 \times 10^{23}\ F_2 \times \frac{2\ F}{1\ F_2} = 7{,}13 \times 10^{23}\ F$$

In altre parole il campione contiene $7{,}13 \times 10^{23}$ atomi di fluoro.

Autoesame E.2A La massa di una moneta di rame è 3,20 g. Supponendo che si tratti di rame puro, (a) quante moli di atomi di Cu conterrebbe la moneta, data la massa molare di Cu di 63,55 g·mol^{-1}? (b) Quanti atomi di Cu sarebbero presenti?

[*Risposta*: 0,0504 mol Cu; $3{,}03 \times 10^{22}$ atomi di Cu]

Autoesame E.2B Nel corso di una giornata sono stati recuperati da un bidone di riciclo 5,4 kg di alluminio. (a) Quante moli di atomi di Al conteneva il bidone, data la massa molare di Al di 26,98 g·mol^{-1}? Quanti atomi di Al erano presenti?

Esercizi correlati E.9, E.10, E.17

La massa molare degli elementi si determina con l'ausilio della spettrometria di massa, determinando la massa dei singoli isotopi e la loro abbondanza. La massa per mole di atomi è uguale al prodotto della massa di un atomo singolo per la costante di Avogadro (il numero di atomi per mole):

$$M = m_{\text{atomo}} N_A \qquad \textbf{(3a)}$$

Quanto maggiore è la massa del singolo atomo, tanto maggiore è la massa molare della sostanza. Tuttavia, la maggior parte degli elementi esiste in natura come miscuglio di isotopi; si è visto in *Fondamenti* B, per esempio, che il neon si presenta sotto forma di tre isotopi, ciascuno di massa differente. In chimica si ha a che fare quasi sempre con campioni naturali degli elementi che presentano abbondanza naturale dei vari isotopi. La massa atomica *media* viene determinata calcolando la media ponderata, cioè la somma del prodotto della massa di ciascun isotopo, m_{isotopo}, moltiplicata per la frazione che rappresenta la sua abbondanza relativa in un campione in natura, f_{isotopo}.

Σ significa «fate la somma dei termini seguenti»

$$m_{\text{atomo, media}} = \sum_{\text{isotopi}} f_{\text{isotopo}}\, m_{\text{isotopo}} \qquad \textbf{(3b)}$$

La corrispondente massa molare media è

$$M = m_{\text{atomo, media}} N_A \qquad \textbf{(3c)}$$

Tutte le masse molari citate nel testo coincidono con questi valori medi. I loro valori sono riportati nell'Appendice 2D e figurano anche nella tavola periodica riportata a p. XVI.

ESEMPIO E.3 Il calcolo di una massa molare media

Il cloro, che viene impiegato per igienizzare le forniture d'acqua e le piscine, esiste in natura in forma di due isotopi: cloro-35 e cloro-37. La massa di un atomo di cloro-35 è $5{,}807 \times 10^{-23}$ g, quella di un atomo di cloro-37 è $6{,}139 \times 10^{-23}$ g. In un tipico campione di cloro il 75,77% è costituito da cloro-35, il 24,23% da cloro-37. Qual è la massa molare del campione di cloro tipico?

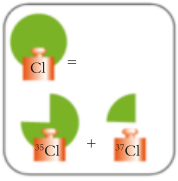
PREVISIONE Poiché il cloro-35 è l'isotopo più abbondante, ci si aspetta che la massa molare media di un campione di cloro sia solo leggermente superiore a 35 g·mol^{-1}.

STRATEGIA Si calcola dapprima la massa atomica media degli isotopi sommando le singole masse, ciascuna moltiplicata per la frazione che ne rappresenta l'abbondanza. Si determina poi la massa molare, cioè la massa per mole di atomi, moltiplicando la massa atomica media per la costante di Avogadro.

RISOLUZIONE

Dall'Equazione 3b, $m_{\text{atomo, media}} = f_{\text{cloro-35}}\, m_{\text{cloro-35}} + f_{\text{cloro-37}}\, m_{\text{cloro-37}}$

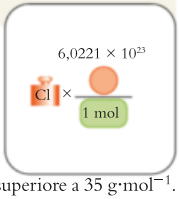
$$m_{\text{atomo, media}} = 0{,}7577 \times (5{,}807 \times 10^{-23}\ \text{g}) + 0{,}2423 \times (6{,}139 \times 10^{-23}\ \text{g}) = 5{,}887 \times 10^{-23}\ \text{g}$$



Segue dall'Equazione 3c che la massa molare di un campione tipico di cloro è

da $M = m_{\text{atomo, media}} N_A$

$$M = (5{,}887 \times 10^{-23}\ \text{g}) \times (6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 35{,}45\ \text{g·mol}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto la massa molare è appena superiore a 35 g·mol^{-1}.

Autoesame E.3A In un campione tipico di magnesio il 78,99% è costituito da magnesio-24 (massa atomica 3,983 × 10^{-23} g), il 10,00% da magnesio-25 (4,149 ×10^{-23} g) e l'11,01% da magnesio-26 (4,315 × 10^{-23} g). Calcolate la massa molare di un campione tipico di magnesio, date le masse atomiche (tra parentesi).

[*Risposta*: 24,31 g·mol^{-1}]

Autoesame E.3B Calcolate la massa molare del rame sapendo che un campione naturale è di norma costituito dal 69,17% di rame-63, cui spetta massa molare di 62,94 g·mol^{-1}, e dal 30,83% di rame-65, cui spetta massa molare di 64,93 g·mol^{-1}. (Osservate che la massa molare di un isotopo è proporzionale alla sua massa atomica, cosicché si può seguire il procedimento mostrato nell'Esempio E.3, ma non c'è necessità di convertire la massa atomica in massa molare al termine dei calcoli.)

Esercizi correlati E.11, E.12, E.14

Per calcolare la massa molare dei composti ionici e molecolari ci serviamo della massa molare degli elementi che li costituiscono: *la massa molare di un composto coincide con la somma delle masse molari degli elementi che costituiscono la molecola o l'unità formula*. Basterà notare quante volte ogni atomo o ione compare nella formula della molecola o nell'unità formula del composto ionico. Per esempio, 1 mol del composto ionico $Al_2(SO_4)_3$ contiene 2 mol Al, 3 mol S, e 12 mol O. Pertanto, la massa molare di $Al_2(SO_4)_3$ è

$$M(Al_2(SO_4)_3) = 2M(Al) + 3M(S) + 12M(O) = 2(26{,}98\ \text{g·mol}^{-1}) + 3(32{,}06\ \text{g·mol}^{-1}) + 12(16{,}00\ \text{g·mol}^{-1}) = 342{,}14\ \text{g·mol}^{-1}$$

Autoesame E.4A Calcolate la massa molare di (a) etanolo, C_2H_5OH; (b) solfato di rame(II) pentaidrato.

[*Risposta*: 46,07 g·mol^{-1}; (b) 249,69 g·mol^{-1}]

Autoesame E.4B Calcolate la massa molare di (a) fenolo, C_6H_5OH; (b) carbonato di sodio decaidrato.

Per l'elenco più autorevole e aggiornato dei pesi atomici si consulti la tavola periodica IUPAC in iupac.org/reports/periodic_table/.

Due espressioni ampiamente adoperate nella letteratura chimica sono *peso atomico* e *peso molecolare*.

- Il **peso atomico** di un elemento non è che il valore numerico della sua massa molare.

- Il **peso molecolare** del composto molecolare o il **peso formula** di un composto ionico coincide con il valore numerico della corrispondente massa molare.

Per esempio, il peso atomico dell'idrogeno (massa molare 1,0079 $g \cdot mol^{-1}$) è 1,0079, mentre il peso molecolare dell'acqua (massa molare 18,02 $g \cdot mol^{-1}$) è 18,02; il peso formula del cloruro di sodio (massa molare 58,44 $g \cdot mol^{-1}$) è 58,44. Le due espressioni sono tradizionali e radicate nella trattazione chimica, anche se i numeri non sono affatto «pesi». La massa di un oggetto misura la *quantità di materia* che esso contiene, laddove il peso dell'oggetto misura l'*attrazione gravitazionale* che esso subisce. Massa e peso sono proporzionali, ma non identici. Un astronauta avrebbe sempre la stessa massa (conterrebbe cioè la stessa quantità di materia) sulla Terra e su Marte, ma il suo peso sarebbe diverso sui due pianeti.

Una volta calcolata la massa molare di un composto, si può applicare la stessa tecnica adottata per gli elementi per determinare quante moli di molecole o di unità formula figurino in un campione di massa data.

Autoesame E.5A Calcolate la quantità di molecole di urea, $OC(NH_2)_2$, presenti in $2,3 \times 10^5$ g della sostanza, che si adopera nelle creme per il viso e, su scala maggiore, come fertilizzante in agricoltura.

[*Risposta*: $3,8 \times 10^3$ mol]

Autoesame E.5B Calcolate la quantità di unità formula $Ca(OH)_2$ presenti in 1,00 kg di calce spenta (idrossido di calcio), che si impiega per regolare l'acidità del suolo.

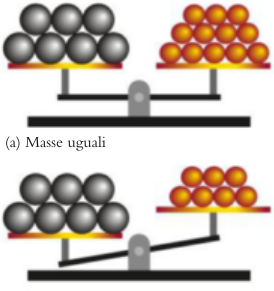
La massa molare è importante per conoscere il numero degli atomi di un campione. Sarebbe impossibile contare 6×10^{23} atomi di un elemento, mentre è facilissimo misurare una massa uguale a quella molare dell'elemento in grammi. I campioni illustrati dalla Figura E.2 sono stati ottenuti in questa maniera: ciascuno contiene lo stesso numero di atomi dell'elemento, $6,022 \times 10^{23}$, però le masse variano, perché le masse degli atomi sono differenti (Figura E.4). Lo stesso criterio vale per i composti, per cui, dato che la massa molare del cloruro di sodio è 58,44 $g \cdot mol^{-1}$, misurando 58,44 g di cloruro di sodio si ha un campione che contiene 1,000 mol di unità formula NaCl (Figura E.5).

Nella pratica è raro che un chimico misuri esattamente una massa; generalmente si stima la massa necessaria e la si preleva in via approssimata. Poi si misura con precisione la massa del campione e la si converte in moli (applicando l'Equazione 2, $n = m/M$) per stabilire l'esatta quantità prelevata.

Riflessione Perché i chimici, in genere, non misurano masse predefinite molto precise, quando preparano delle soluzioni?



Figura E.5 Ciascun campione contiene 1 mol di unità formula di un composto ionico. Da sinistra a destra vedete 58 g di cloruro di sodio (NaCl), 100 g di carbonato di calcio ($CaCO_3$), 278 g di solfato di ferro(II) eptaidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e 78 g di perossido di sodio (Na_2O_2). (Chip Clark/Fundamental Photographs, NYC.)



(a) Masse uguali

(b) Quantità uguali

Figura E.4 (a) I due campioni hanno la stessa massa ma, essendo gli atomi di destra più leggeri di quelli di sinistra, il campione di destra è costituito da un maggior numero di atomi. (b) I due campioni contengono lo stesso numero di atomi ma, essendo gli atomi di destra più leggeri di quelli di sinistra, la massa del campione di destra è minore di quella del campione di sinistra. Quantità uguali di atomi (uguali numeri di moli) non hanno necessariamente la stessa massa.

ESEMPIO E.4 **Il calcolo della massa di un campione corrispondente a una data quantità in moli**

Il permanganato di potassio, $KMnO_4$, è molto reattivo e viene utilizzato dagli studi cinematografici per colorare materiali di nuova produzione in modo che sembrino antichi. Supponete di essere il tecnico di uno studio cinematografico e di dover esaminare i diversi effetti di differenti concentrazioni del composto. Avete bisogno di circa 0,10 mol $KMnO_4$ per preparare una soluzione. Quale massa (in grammi) della sostanza vi occorre?

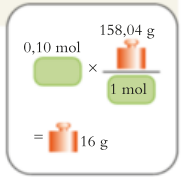
PREVISIONE Vi dovete attendere che la massa di $KMnO_4$ sia solo di pochi grammi, dato che occorre solo un decimo di mole.

STRATEGIA Per trovare la massa corrispondente a una data quantità di composto, si moltiplica la quantità in moli per la massa molare del composto.

RISOLUZIONE Per stabilire la massa di $KMnO_4$ che corrisponde a 0,10 mol $KMnO_4$ si nota che, essendo la massa molare del composto 158,04 g·mol^{-1},

da $m = nM$

$m = (0{,}10\ \text{mol}) \times (158{,}04\ \text{g·mol}^{-1}) = 16\ \text{g}$

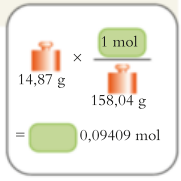


Occorrerà allora pesare circa 16 g di $KMnO_4$.

CONCLUSIONE Come atteso, la massa è piccola. Se, nell'eseguire la pesata, trovassimo che la massa effettiva è 14,87 g, la quantità di $KMnO_4$ effettivamente pesata sarebbe

da $n = m/M$

$$n(KMnO_4) = \frac{14{,}87\ \text{g}}{158{,}04\ \text{g·(mol KMnO}_4\text{)}^{-1}} = 0{,}09409\ \text{mol KMnO}_4$$



Autoesame E.6A Quale massa di idrogenosolfato (bisolfato) di sodio anidro pesereste per ottenere 0,20 mol $NaHSO_4$?

[*Risposta*: Circa 24 g]

Autoesame E.6B Quale massa di acido acetico dovreste pesare per ottenere 1,5 mol CH_3COOH?

Esercizi correlati E.25, E.26

La massa molare di un composto, cioè la massa per mole delle sue molecole o unità formula, serve a convertire la massa di un campione nella quantità di molecole o di unità formula che esso contiene.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* E?

Avete imparato come impiegare il concetto di quantità chimica, il significato dell'unità 1 mole (1 mol) e della costante di Avogadro, e come convertire reciprocamente le masse in grammi e le quantità in moli servendovi della massa molare. Sapete che il «peso atomico» (e, analogamente, il «peso molecolare» e il «peso formula») è il valore medio (privo di unità di misura) delle masse atomiche riferite alla composizione isotopica naturale di un campione.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Applicare la costante di Avogadro per la conversione reciproca tra quantità in moli e numero di atomi, ioni o molecole in un campione (Esempi E.1 ed E.2).
- ☐ **2.** Calcolare la massa molare di un elemento conoscendone la composizione isotopica (Esempio E.3).
- ☐ **3.** Calcolare la massa molare di un composto in base alla formula chimica.
- ☐ **4.** Convertire reciprocamente massa e quantità in moli servendosi della massa molare (Esempio E.4).

FONDAMENTI E Esercizi

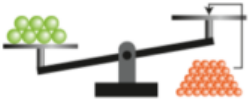
E.1 Il campo delle nanotecnologie offre possibilità interessanti come quella di realizzare fibre dello spessore di un atomo. Supponete di riuscire a concatenare in successione 1,00 mol di atomi di Ag, ciascuno di raggio pari a 144 pm in una di queste fibre mediante incapsulamento in nanotubi di carbonio. Quale sarebbe la lunghezza della fibra?

E.2 Se vinceste 1 mol di euro a una lotteria il giorno della vostra nascita e spendeste 1 miliardo di euro al secondo per il resto della vostra vita, quale percentuale della vincita vi rimarrebbe all'età di 90 anni?

E.3 In un laboratorio di nanotecnologie potreste manipolare i singoli atomi. Sulla sinistra del disegno che segue ci sono atomi di gallio (massa molare 70 $g \cdot mol^{-1}$), sulla destra atomi di astato (massa molare 210 $g \cdot mol^{-1}$). Quanti atomi di astato dovreste aggiungere sul piatto di destra per avere la stessa massa sui due piatti della bilancia?



E.4 In un laboratorio di nanotecnologie avete la possibilità di manipolare i singoli atomi. Sulla sinistra del disegno che segue ci sono atomi di silicio (massa molare 28 $g \cdot mol^{-1}$), sulla destra atomi di litio (massa molare 7 $g \cdot mol^{-1}$). Quanti atomi di litio dovreste aggiungere sul piatto di destra per avere la stessa massa sui due piatti della bilancia?



E.5 (a) La popolazione approssimata della Terra ammonta a 7,0 miliardi di persone. Quante moli di persone vi corrispondono? (b) Se tutti gli uomini fossero raccoglitori di piselli, quanto impiegherebbe l'intera popolazione della Terra a raccogliere 1 mole di piselli al ritmo di un pisello al secondo, lavorando 24 ore al giorno e 365 giorni all'anno?

E.6 (a) Mille tonnellate (1000 t, 1 t = 10^3 kg) di sabbia contengono circa un trilione (10^{12}) di granelli di sabbia. Quante tonnellate di sabbia occorrerebbero per avere 1 mol di granelli? (b) Ammettendo che il volume di un granello di sabbia sia di 1 mm^3 e che l'area degli Stati Uniti continentali sia $9{,}32 \times 10^6$ km^2, quale spessore avrebbe la montagna di sabbia capace di coprire tale continente uniformemente con 1 mol di granelli?

E.7 Una molecola di DNA umano contiene $2{,}1 \times 10^9$ atomi di carbonio. Calcolate la quantità chimica (in moli) di atomi di carbonio nella molecola di DNA.

E.8 «Fossili artificiali» consistenti di sottili strati di TiO_2 vengono creati mediante deposizione di un film di TiO_2 su carta da filtro, che viene in seguito rimosso. Il film di TiO_2 mantiene l'impronta della trama della superficie della carta da filtro. In una preparazione, sono state deposte $2{,}4 \times 10^{21}$ unità formula di TiO_2. Calcolate la quantità chimica (in moli) di TiO_2 nel film prodotto.

E.9 I sali di Epsom sono costituiti da solfato di magnesio eptaidrato. Scrivetene la formula. (a) Quanti atomi di ossigeno vi sono in 5,15 g di sali di Epsom? (b) Quante unità formula del composto sono presenti in 5,15 g? (c) Quante moli di molecole di acqua sono presenti in 5,15 g di sali di Epsom?

E.10 Si può estrarre il rame metallico dal solfato di rame(II) in soluzione mediante un processo elettrolitico. Se si disciolgono in 100 mL di acqua 45,20 g di solfato di rame(II) pentaidrato, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, e si fa depositare tutto il rame presente, quale massa del metallo si sarà ottenuta?

E.11 Dai campioni di litio naturale l'industria nucleare estrae il ^6Li e non il ^7Li, per cui la massa molare dei campioni di litio in commercio aumenta progressivamente. L'abbondanza relativa attuale dei due isotopi è rispettivamente 7,42% e 92,58%, e la massa dei loro atomi è rispettivamente $9{,}988 \times 10^{-24}$ g e $1{,}165 \times 10^{-23}$ g. (a) Qual è la massa molare reale di un campione naturale di litio? (b) Quale sarà la massa molare allorché l'abbondanza di ^6Li sarà stata ridotta al 5,67%?

E.12 Calcolate la massa molare dello zolfo in un campione costituito al 93,0% di ^{32}S (massa molare 31,97 $g \cdot mol^{-1}$), 1,2% di ^{33}S (massa molare 32,97 $g \cdot mol^{-1}$) e 5,8% di ^{34}S (massa molare 33,97 $g \cdot mol^{-1}$).

E.13 La massa molare degli atomi di boro di un campione naturale è 10,81 $g \cdot mol^{-1}$, e si sa che il campione è costituito da ^{10}B (massa molare 10,013 $g \cdot mol^{-1}$) e da ^{11}B (massa molare 11,093 $g \cdot mol^{-1}$). Qual è l'abbondanza percentuale dei due isotopi?

E.14 Calcolate la massa molare del gas nobile cripton, Kr, in un campione di origine naturale, costituito dallo 0,3% di ^{78}Kr (massa molare 77,92 $g \cdot mol^{-1}$), dal 2,3% di ^{80}Kr (massa molare 79,91 $g \cdot mol^{-1}$), dall'11,6% di ^{82}Kr (massa mola-

re 81,91 g·mol^{-1}), dall'11,5% di ^{83}Kr (massa molare 82,92 g·mol^{-1}), dal 56,9% di ^{84}Kr (massa molare 83,91 g·mol^{-1}) e dal 17,4% di ^{86}Kr (massa molare 85,91 g·mol^{-1}).

E.15 La massa molare di un idrossido metallico $M(OH)_2$ è 74,10 g·mol^{-1}. Qual è la massa molare del solfuro di questo metallo?

E.16 La massa molare di un ossido metallico M_2O è 231,74 g·mol^{-1}. Qual è la massa molare del cloruro di questo metallo?

E.17 Quale campione, nell'ambito delle coppie seguenti, contiene il maggior numero di moli di atomi? (a) 75 g di indio o 80 g di tellurio; (b) 15,0 g di P o 15,0 g di S; (c) 7,36 × 10^{27} atomi di Ru o 7,36 × 10^{27} atomi di Fe.

E.18 Calcolate la massa, in microgrammi, di (a) 3,27 × 10^{16} atomi Hg; (b) 963 nmol atomi Hf; (c) 5,50 mmol atomi Gd; (d) 6,29 × 10^{25} atomi Sb.

E.19 In una relazione si afferma che il Sudbury Neutrino Observatory in Canada impiega 1,00 × 10^3 t (1 t = 10^3 kg) di acqua pesante, D_2O, in un serbatoio sferico del diametro di 12 m per rivelare le particelle subatomiche dette neutrini. La densità dell'acqua normale (H_2O) alla temperatura del serbatoio è 1,00 g·cm^{-3}. (a) Sapendo che la massa molare del deuterio è 2,014 g·mol^{-1}, calcolate la massa molare di D_2O. (b) Assumendo che il volume occupato da una molecola di D_2O sia uguale a quello occupato da una molecola di H_2O, calcolate la densità dell'acqua pesante. (c) Calcolate il volume del serbatoio in metri cubi in base ai dati di densità e alla massa d'acqua riportata nella relazione, quindi confrontatelo con il volume calcolato in base al diametro riportato. (d) Il valore della massa d'acqua pesante riportata nella relazione è accurato? (e) L'ipotesi fatta nella parte (b) è ragionevole? Spiegate il vostro ragionamento. (Il volume di una sfera di raggio r è $V = 4/3\pi r^3$.)

E.20 Un chimico ordina 1,000 kg di D_2O da un fornitore che ne garantisce la purezza al 98% (vale a dire, il composto non contiene più del 2% in massa di H_2O). Per verificare la specifica del fornitore, il chimico misura la densità di D_2O e la trova uguale a 1,10 g·cm^{-3}. La densità dell'acqua normale (H_2O) alla temperatura del test è 1,00 g·cm^{-3}. D_2O è pura come reclamizzato? (La massa molare del deuterio è 2,014 g·mol^{-1}). Fate la stessa assunzione dell'Esercizio E.19(b).

E.21 Calcolate la quantità (in moli) e il numero di molecole o di unità formula (o di atomi, se così indicato) in (a) 10,0 g di allumina, Al_2O_3; (b) 25,92 mg di fluoruro di idrogeno HF; (c) 1,55 mg di perossido di idrogeno, H_2O_2; (d) 1,25 kg di glucosio, $C_6H_{12}O_6$; (e) 4,37 g di azoto, come atomi N e come molecole N_2.

E.22 Convertite ciascuna delle masse seguenti in quantità (moli) e in numero di molecole (e di atomi, se così si richiede). (a) 3,60 kg di H_2O; (b) 91 kg di benzene (C_6H_6); (c) 350,0 g di fosforo, come atomi P e come molecole P_4; (d) 1,2 g di CO_2; (e) 0,37 g di NO_2.

E.23 Calcolate la quantità (in moli) di (a) ioni Cu^{2+} in 3,00 g di $CuBr_2$; (b) molecole di SO_3 in 7,00 × 10^2 mg di SO_3; (c) ioni F^- in 25,2 kg di UF_6; (d) H_2O in 2,00 g di $Na_2CO_3·10H_2O$.

E.24 Calcolate la quantità (in moli) di (a) CN^- in 4,00 g di NaCN; (b) atomi di O in 4,00 × 10^2 ng di H_2O; (c) $CaSO_4$ in 4,00 kg di $CaSO_4$; (d) H_2O in 4,00 mg di $Al_2(SO_4)_3·8H_2O$.

E.25 (a) Determinate il numero di unità formula in 0,750 mol KNO_3. (b) Qual è la massa (in mg) di 2,39 × 10^{20} unità formula di Ag_2SO_4? (c) Stimate il numero di unità formula in 3,429 g di $NaHCO_2$, formiato di sodio, usato per colorare e stampare i tessuti.

E.26 (a) Quante unità formula CaH_2 sono presenti in 6,177 g di CaH_2? (b) Determinate la massa di 8,75 × 10^{21} unità formula di $NaBF_4$, tetrafluoborato di sodio. (c) Calcolate la quantità (in moli) di 8,15 × 10^{20} unità formula di CeI_3, ioduro di cerio(III), solido idrosolubile giallo brillante.

E.27 (a) Calcolate la massa, in grammi, di una molecola di acqua. (b) Determinate il numero di molecole di H_2O in 1,00 kg di H_2O.

E.28 L'ottano, C_8H_{18}, è un tipico rappresentante delle molecole presenti nella benzina. (a) Calcolate la massa di una molecola di ottano. (b) Determinate il numero di molecole C_8H_{18} in 1,00 mL di ottano, la cui massa è di 0,82 g.

E.29 Un chimico ha misurato 8,61 g di cloruro di rame(II) tetraidrato, $CuCl_2·4H_2O$. (a) Quante moli di $CuCl_2·4H_2O$ ha misurato? (b) Quante moli di ioni Cl^- sono presenti nel campione? (c) Quante molecole di acqua vi figurano? (d) Quale frazione della massa totale del campione è riferibile all'ossigeno?

E.30 Il solfato di rame(II) anidro è difficile da disidratare completamente. Quale massa di solfato di rame(II) rimarrebbe dopo avere allontanato il 90% dell'acqua da 360 g di $CuSO_4·5H_2O$?

E.31 Avete acquistato per errore 2,5 kg di $Na_2CO_3·10H_2O$ per 175 €, anziché 2,5 kg di Na_2CO_3 per 195 €. (a) Quanta acqua avreste comprato e quanto vi è costato ogni litro? (La massa di 1 L di acqua vale 1 kg). (b) Quale sarebbe stato il giusto prezzo del composto idrato, valutando zero quello dell'acqua?

E.32 Un chimico desidera estrarre l'oro da 13,62 g di cloruro di oro(III) diidrato, $AuCl_3·2H_2O$, da una soluzione acquosa. Quale massa di oro si potrebbe ricavare dal campione?

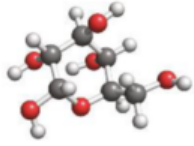
E.33 Il decadimento dei denti si può rallentare grazie ai dentifrici fluorurati. Gli ioni fluoruro convertono l'idrossiapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, dello smalto dei denti in fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$. Se l'idrossiapatite si convertisse integralmente in fluoroapatite, di quale percentuale aumenterebbe la massa dello smalto dentale?

E.34 La formula dell'antibiotico tetraciclina è $C_{22}H_{24}N_2O_8$. Il corretto dosaggio del farmaco è 0,24 mmol/kg/giorno. Se un bambino di 20 kg assumesse la tetraciclina in quattro dosi uguali al giorno, quale massa del farmaco dovrebbe essere presente in ogni singola dose?

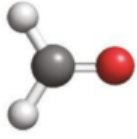
F La determinazione della formula chimica

Molti nuovi medicamenti sono stati scoperti estraendo un composto biologicamente attivo da una fonte naturale (Figura F.1). Una volta estratto il composto, si ha bisogno di identificarne la struttura molecolare, in modo da poterlo migliorare o produrre in grandi quantità. Il primo passo consiste nel determinarne la «formula empirica» e la «formula molecolare».

La **formula empirica** di un composto mostra i *rapporti numerici* tra gli atomi dei vari elementi presenti in esso. Per fare un esempio, la formula empirica del glucosio, che è CH_2O, dice che gli atomi di carbonio, di idrogeno e di ossigeno sono presenti nel rapporto 1:2:1, e tale è sempre il rapporto a prescindere dall'entità del campione in esame. La **formula molecolare**, invece, dice il numero effettivo degli atomi di ogni elemento presenti nella molecola. La formula molecolare del glucosio, che è $C_6H_{12}O_6$, rivela che ciascuna molecola di glucosio è costituita da 6 atomi di carbonio, 12 atomi di idrogeno e 6 atomi di ossigeno (**1**). Dato che la formula empirica fornisce solamente il *rapporto numerico* tra gli atomi dei singoli elementi, composti diversi, dotati di formula molecolare distinta, possono corrispondere alla medesima formula empirica. Per esempio, la formaldeide, CH_2O (**2**, conservante delle soluzioni di formalina), l'acido acetico, $C_2H_4O_2$ (l'acido dell'aceto, appunto) e l'acido lattico, $C_3H_6O_3$ (l'acido del latte inacidito) hanno tutte la stessa formula empirica (CH_2O) del glucosio, ma sono composti diversi con differenti proprietà.



1 α-D-Glucosio, $C_6H_{12}O_6$



2 Formaldeide, CH_2O

F.1 La composizione percentuale in massa

Per determinare la formula empirica di un composto si misura innanzitutto la massa di ogni elemento che vi figura. Il risultato si riporta di solito come **composizione percentuale in massa** (o percentuale ponderale), vale a dire come massa di ciascun elemento in percentuale della massa totale:

$$\text{percentuale in massa dell'elemento} = \frac{\text{massa dell'elemento nel campione}}{\text{massa totale del campione}} \times 100\% \qquad (1)$$

Dato che la composizione percentuale in massa è indipendente dall'entità del campione (nel linguaggio dei *Fondamenti* A costituisce una proprietà intensiva), essa è rappresentativa della composizione di qualsiasi campione della sostanza. Una tecnica fondamentale per determinare la composizione percentuale in massa dei composti organici sconosciuti è l'*analisi per combustione* descritta nei *Fondamenti* M.

Autoesame F.1A Per secoli gli aborigeni australiani si sono serviti delle foglie di eucalipto per alleviare il mal di gola e altri disturbi dolorosi. Il principio attivo è stato identificato e chiamato eucaliptolo. L'analisi di un campione di eucaliptolo di massa totale 3,16 g ha fornito la composizione seguente: 2,46 g di carbonio, 0,373 g di idrogeno e 0,329 g di ossigeno. Determinate la composizione percentuale in massa di carbonio, idrogeno e ossigeno nell'eucaliptolo.

[*Risposta*: 77,8% C, 11,8% H, 10,4% O]

Autoesame F.1B Il composto α-pinene, antisettico naturale che si rinviene nella resina dei pini da pinoli, è stato adoperato fin dall'antichità dai guaritori Zuni. Un campione di α-pinene di 7,50 g contiene 6,61 g di carbonio e 0,89 g di idrogeno. Qual è la composizione percentuale in massa del carbonio e dell'idrogeno nel composto?

Se la formula chimica di un composto è già nota, la sua composizione percentuale in massa si può ricavare dalla formula.



Figura F.1 Uno zoologo marino esamina delle spugne che potrebbero contenere composti di interesse farmaceutico. I composti che risultano possedere proprietà antifungine o antivirali vengono sottoposti al tipo di analisi illustrato in questo paragrafo. (© Images & Stories/Alamy.)

ESEMPIO F.1 **Il calcolo della composizione percentuale in massa di un elemento in un composto**

State lavorando al progetto di una cella fotovoltaica, che sperate sarà in grado di usare la luce solare per scindere l'acqua, a basso costo, negli elementi che la compongono. Come stadio preliminare vi occorre sapere quale massa di idrogeno si può trarre da una data massa di acqua. Qual è la percentuale in massa dell'idrogeno nell'acqua?

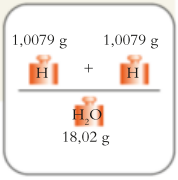
PREVISIONE Anche se in ciascuna molecola di H_2O ci sono due atomi di idrogeno, essendo questi molto più leggeri degli atomi di ossigeno, contribuiscono solo in piccola parte alla massa delle molecole per cui dovremmo attenderci un piccolo contributo alla percentuale in massa.

STRATEGIA Per calcolare la percentuale in massa dell'idrogeno nell'acqua basta trovare la massa di atomi H in 1 mol H_2O, notando che vi sono 2 mol H in 1 mol H_2O; si divide poi tale massa per quella di 1 mol H_2O e si moltiplica per 100%.

RISOLUZIONE

Da

$$\text{percentuale in massa di H} = \frac{\text{massa di atomi H}}{\text{massa di molecole } H_2O} \times 100\%,$$



$$\text{percentuale in massa di H} = \frac{(2\ \text{mol}) \times (1{,}0079\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{(1\ \text{mol}) \times (18{,}02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})} \times 100\%$$

$$= 11{,}19\%$$

CONCLUSIONE Come previsto, la percentuale in massa di idrogeno nell'acqua, 11,19%, è piuttosto piccola.

Autoesame F.2A Calcolate la percentuale in massa di Cl in NaCl. [*Risposta*: 60,66%]

Autoesame F.2B Calcolate la percentuale in massa di Ag in $AgNO_3$.

Esercizi correlati F.1, F.2, F.5, F.6, F.23

La composizione percentuale in massa si trova calcolando la frazione della massa totale riferibile a ciascun elemento del composto ed esprimendo la frazione sotto forma di percentuale.

F.2 La determinazione della formula empirica

Per ricavare la formula empirica dalla composizione percentuale in massa, si converte la percentuale in massa di ciascun tipo di atomi nel numero relativo di atomi di quell'elemento. Il procedimento più semplice consiste nell'immaginare che la massa del campione sia 100 g esatti, e in questa maniera la composizione percentuale in massa esprimerà la massa in grammi di ciascun elemento. Successivamente si applicherà la massa molare di ciascun elemento per convertire le singole masse in quantità in moli, per poi trovare il numero relativo di moli per ciascun tipo di atomo.

ESEMPIO F.2 **La determinazione della formula empirica in base alla composizione percentuale in massa**

In certi casi, vi potrebbe capitare di testare un composto per verificare che si tratti proprio del prodotto ipotizzato. Il primo passaggio da compiere è la determinazione della sua formula empirica. Supponiamo che abbiate inviato a un laboratorio analitico un composto incognito, che voi sospettate sia vitamina C, affinché effettui l'analisi per combustione. Il laboratorio vi riporta la seguente composizione percentuale in massa: 40,9% carbonio, 4,58% idrogeno e 54,5% ossigeno. Potrebbe trattarsi veramente di vitamina C?

PREVISIONE Poiché la massa molare del carbonio è leggermente inferiore a quella dell'ossigeno ma 12 volte quella dell'idrogeno, vi dovete attendere di trovare circa lo stesso numero di atomi di ciascun elemento nel composto.

STRATEGIA Dividiamo ciascuna percentuale in massa per la massa molare dell'elemento corrispondente, per ottenere il numero di moli di quell'elemento che si trovano in 100 g esatti del composto. Poi dividiamo il numero di moli di ciascun elemento per il più piccolo numero di moli. Se ne risultano valori frazionari, moltiplichiamo per il fattore che fornisce il più piccolo numero intero di moli. Di seguito, denotiamo con n(J) la quantità di una sostanza J

RISOLUZIONE

La massa di ciascun elemento X, m(X), in esattamente 100 g del composto è uguale alla sua percentuale in massa, espressa in grammi.

$$m(\mathrm{C}) = 40{,}9\ \mathrm{g}$$
$$m(\mathrm{H}) = 4{,}58\ \mathrm{g}$$
$$m(\mathrm{O}) = 54{,}5\ \mathrm{g}$$

Si converte ciascuna massa in una quantità di atomi, n(J), espressa in moli, mediante la massa molare, M(J), dell'elemento, $n(\mathrm{J}) = m(\mathrm{J})/M(\mathrm{J})$.

$$n(\mathrm{C}) = \frac{40{,}9\ \mathrm{g}}{12{,}01\ \mathrm{g}\cdot(\mathrm{mol\ C})^{-1}} = 3{,}41\ \mathrm{mol\ C}$$
$$n(\mathrm{H}) = \frac{4{,}58\ \mathrm{g}}{1{,}0079\ \mathrm{g}\cdot(\mathrm{mol\ H})^{-1}} = 4{,}54\ \mathrm{mol\ H}$$
$$n(\mathrm{O}) = \frac{54{,}5\ \mathrm{g}}{16{,}00\ \mathrm{g}\cdot(\mathrm{mol\ O})^{-1}} = 3{,}41\ \mathrm{mol\ O}$$

Si divide ciascuna quantità per quella più piccola (3,41 mol).

$$\text{Carbonio: } \frac{3{,}41\ \mathrm{mol}}{3{,}41\ \mathrm{mol}} = 1{,}00$$
$$\text{Idrogeno: } \frac{4{,}54\ \mathrm{mol}}{3{,}41\ \mathrm{mol}} = 1{,}33$$
$$\text{Ossigeno: } \frac{3{,}41\ \mathrm{mol}}{3{,}41\ \mathrm{mol}} = 1{,}00$$

Poiché un composto può contenere solo numeri interi di atomi, si moltiplica per il più piccolo fattore che restituisce un numero intero per ciascun elemento.

Dato che 1,33 è uguale a 4/3, bisogna moltiplicare tutti i numeri per 3 per ottenere i rapporti 3,00:3,99:3,00, cioè approssimativamente 3:4:3. La formula empirica è quindi $C_3H_4O_3$.

CONCLUSIONE Come previsto, nella formula ci sono numeri di atomi simili per ciascun elemento.

Autoesame F.3A Servendovi dell'informazione fornita dall'Autoesame F.1A trovate le quantità relative di atomi C, H e O presenti nell'eucaliptolo.

[*Risposta*: $C_{10}H_{18}O$]

Autoesame F.3B La composizione percentuale in massa del composto difluoruro di tionile è la seguente: 18,59% O, 37,25% S e 44,16% F. Calcolatene la formula empirica.

Esercizi correlati F.9–F.12, F.15, F.16

La formula empirica di un composto si ricava dalla composizione percentuale in massa e dalla massa molare degli elementi presenti.

F.3 La determinazione della formula molecolare

Per stabilire la formula molecolare di un composto occorre un altro dato: la massa molare: infatti, per trovare la formula molecolare è necessatio determinare quante unità formula empirica sono necessarie per dare come totale la massa molare osservata.

ESEMPIO F.3 La determinazione della formula molecolare dalla formula empirica

State proseguendo le vostre indagini sul composto già visto nell'Esempio F.2, che sospettate sia vitamina C, e siete in attesa dei risultati del laboratorio di spettrometria di massa. La spettrometria di massa mostra che la massa molare del composto incognito è 176,12 $g \cdot mol^{-1}$. Nota la formula empirica $C_3H_4O_3$, quale sarà la formula molecolare? Potete essere certi che si tratti veramente della vitamina C?

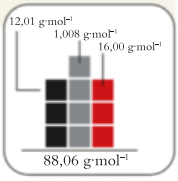
PREVISIONE Potete fare una stima della massa dell'unità formula empirica osservando che contiene tre atomi di carbonio, quattro di idrogeno e tre di ossigeno, per un totale di $(3 \times 12) + (4 \times 1) + (3 \times 16)$ $g \cdot mol^{-1} = 88$ $g \cdot mol^{-1}$; questo valore è la metà della massa molare trovata sperimentalmente per il composto. Quindi, ci si aspetta che la formula molecolare contenga un numero doppio di atomi di ciascun elemento.

STRATEGIA Per trovare il numero di unità formula necessarie a dare come totale la massa molare sperimentale di un composto, si divide la massa molare del composto per la massa molare dell'unità formula empirica.

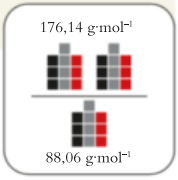
RISOLUZIONE

La massa molare di una unità formula $C_3H_4O_3$ è

$$\begin{aligned}\text{massa molare di } C_3H_4O_3 &= 3 \times (12{,}01\ g \cdot mol^{-1}) \\ &\quad + 4 \times (1{,}008\ g \cdot mol^{-1}) \\ &\quad + 3 \times (16{,}00\ g \cdot mol^{-1}) \\ &= 88{,}06\ g \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$



Si divide la massa molare del composto per la massa molare dell'unità formula empirica:



$$\frac{\text{massa molare del composto}}{\text{massa molare dell'unità formula empirica}} = \frac{176{,}14\ g \cdot mol^{-1}}{88{,}06\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}000$$

Si moltiplicano i coefficienti della formula empirica per il fattore 2, per ottenere la formula molecolare.

$2 \times (C_3H_4O_3)$, ossia $C_6H_8O_6$



CONCLUSIONE Come previsto, nella formula c'è il doppio degli atomi di ciascun elemento. La formula molecolare è la stessa della vitamina C, per cui potete essere ragionevolmente fiduciosi di avere identificato correttamente il composto, ma non completamente certi, perché diverse altre sostanze potrebbero avere la stessa formula molecolare.

Autoesame F.4A La massa molare dello stirene, utilizzato nella fabbricazione del polistirene, è 104 $g \cdot mol^{-1}$, e la sua formula empirica CH. Ricavate la formula molecolare.

[*Risposta*: C_8H_8]

Autoesame F.4B La massa molare dell'acido ossalico, sostanza presente nel rabarbaro, è 90,0 $g \cdot mol^{-1}$, la sua formula empirica CHO_2. Qual è la sua formula molecolare?

Esercizi correlati F.17–F22

La formula molecolare di un composto si trova determinando quante unità formula empiriche occorrono per dare come totale la massa molare misurata del composto.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* F?

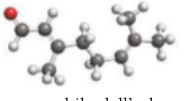
Avete imparato come si determinano la formula empirica e la formula molecolare di un composto sulla base della sua composizione percentuale in massa.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la composizione percentuale in massa di un elemento in un composto sulla base della formula (Esempio F.1).
- ☐ **2.** Calcolare la formula empirica di un composto dalla sua composizione percentuale in massa (Esempio F.2).
- ☐ **3.** Dedurre la formula molecolare di un composto dalla formula empirica e dalla massa molare (Esempio F.3).

FONDAMENTI F Esercizi

F.1 Il citrale è il componente che conferisce l'aroma all'olio essenziale di limone impiegato nell'industria dei profumi. Il composto possiede la struttura molecolare riportata in basso. (a) Scrivete la formula molecolare del citrale. (b) Calcolate la sua composizione percentuale in massa (grigio = C, bianco = H, rosso = O).



F.2 Il composto responsabile dell'odore del muschio tipico del cervo muschiato è il muscone. Il composto possiede la struttura molecolare riportata in basso. (a) Scrivete la formula molecolare del muscone. (b) Calcolate la sua composizione percentuale in massa (grigio = C, bianco = H, rosso = O).



F.3 (a) Scrivete la formula dell'acido nitrico. (b) Senza eseguire calcoli, fate una stima di quale elemento figura nell'acido nitrico con la percentuale in massa maggiore.

F.4 (a) Scrivete la formula del solfuro di litio. (b) Senza eseguire calcoli, fate una stima di quale elemento figura nel solfuro di litio con la percentuale in massa maggiore.

F.5 Qual è la composizione percentuale in massa della L-carnitina, $C_7H_{15}NO_3$, composto che si assume come integratore dietetico per ridurre la fatica muscolare?

F.6 Qual è la composizione percentuale in massa dell'ormone testosterone, $C_{19}H_{28}O_2$?

F.7 Un metallo M forma un ossido di formula M_2O, nel quale la percentuale in massa del metallo è 88,8%. (a) Qual è la massa molare del metallo? (b) Scrivete il nome del composto.

F.8 Un metallo M forma un ossido di formula M_2O_3, nel quale la percentuale in massa del metallo è 69,9%. (a) Qual è l'identità del metallo? (b) Scrivete il nome del composto.

F.9 La vanillina si trova nella vaniglia, estratta dalle orchidee originarie del Messico (*Vanilla planifolia*), ed ha la seguente composizione percentuale in massa: 63,15% C, 5,30% H, e 31,55% O. In quali rapporti numerici sono presenti i diversi atomi nella vanillina?

F.10 La cadaverina si forma nella carne in decomposizione. L'analisi elementare della cadaverina ha fornito la seguente composizione percentuale in massa: 58,77% C, 13,81% H, e 27,42% N. In quali rapporti numerici sono presenti i diversi atomi nella cadaverina?

F.11 Ricavate le formule chimiche dalle seguenti analisi. (a) La composizione percentuale in massa della criolite, composto adoperato per produrre l'alluminio, è 32,79% Na, 13,02% Al e 54,19% F. (b) Un composto utilizzato per generare O_2 gassoso in laboratorio ha composizione percentuale in massa 31,91% K e 28,93% Cl; il rimanente è ossigeno. (c) Un fertilizzante presenta la seguente composizione percentuale in massa: 12,2% N, 5,26% H, 26,9% P e 55,6% O.

F.12 Ricavate la formula empirica di ognuno dei composti seguenti dai dati di composizione percentuale in massa forniti. (a) Talco (usato nelle polveri aspersorie): 19,2% Mg, 29,6% Si, 42,2% O, 9,0% H. (b) Saccarina, dolcificante: 45,89% C, 2,75% H, 7,65% N, 26,20% O, 17,50% S. (c) Acido salicilico, adoperato per sintetizzare l'aspirina: 60,87% C, 4,38% H, 34,75% O.

F.13 In un esperimento 4,14 g di fosforo si sono combinati con il cloro dando 27,8 g di un composto solido bianco. Quale formula empirica spetta al composto? (b) Assumendo che la formula empirica sia uguale a quella molecolare, qual è il nome del composto?

F.14 Un chimico ha constatato che 4,69 g di zolfo si sono combinati con il fluoro producendo 15,81 g di un gas. Quale formula empirica spetta al gas? (b) Assumendo che la formula empirica sia uguale a quella molecolare, qual è il nome del composto?

F.15 Il diazepam, un farmaco impiegato per il trattamento degli stati ansiosi, ha la seguente composizione percentuale in massa: 67,49% C, 4,60% H, 12,45% Cl, 9,84% N e 5,62% O. Qual è la sua formula empirica?

F.16 La fluoxetina, in forma combinata con HCl, costituisce il farmaco antidepressivo commercializzato come Prozac. La fluoxetina ha la seguente composizione percentuale in massa: 66,01% C, 5,87% H, 18,43% F, 4,53% N e 5,17% O. Qual è la sua formula empirica?

F.17 L'osmio forma un composto molecolare con la seguente composizione percentuale in massa: 15,89% C, 21,18% O, 62,93% Os. (a) Quale formula empirica ha il composto? (b) Lo spettro di massa del composto assegna alla molecola una massa molare di 907 $g \cdot mol^{-1}$. Qual è la formula molecolare?

F.18 Il paclitaxel, estratto dalla pianta *Taxus brevifolia*, esplica attività antitumorale nei confronti delle affezioni del seno e delle ovaie. Il composto è venduto con il nome commerciale di Taxolo. All'analisi risulta 66,11% C, 6,02% H, 1,64% N e per il resto ossigeno. (a) Qual è la formula empirica del paclitaxel? (b) La massa molare del paclitaxel è 853,91 $g \cdot mol^{-1}$. Qual è la sua formula molecolare?

F.19 La caffeina, stimolante contenuto nel caffè e nel tè, ha massa molare 194,19 $g \cdot mol^{-1}$ e composizione percentuale in massa di 49,48% C, 5,19% H, 28,85% N, 16,48% O. Qual è la sua formula molecolare?

F.20 Un campione di un composto dall'odore pungente fu estratto dalla miscela emessa dalle puzzole. Analizzando 2,00 mg del campione si trovò la seguente composizione: 1,09 mg C, 0,183 mg H e 0,727 mg S. La massa molare del composto risultò 88,17 $g \cdot mol^{-1}$. Qual è la sua formula molecolare?

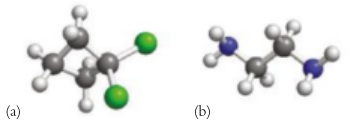
F.21 Nel 1978 è stato estratto da animali marini del Mar dei Caraibi un composto dotato di attività antitumorale e antivirale, denominato didemnina-A. All'analisi, un campione del composto didemnina-A di massa 1,78 mg presentò la composizione seguente: 1,11 mg C, 0,148 mg H, 0,159 mg N e 0,363 mg O. La massa molare della didemnina-A risultò 942 $g \cdot mol^{-1}$. Qual è la formula molecolare del composto?

F.22 L'etomidate è un anestetico impiegato nelle procedure di chirurgia in day-hospital. Un campione di questo composto di massa 5,80 mg presentò all'analisi la seguente composizione: 3,99 mg C, 0,383 mg H, 0,665 mg N, e 0,760 mg O. La massa molare dell'etomidate risultò 244,29 $g \cdot mol^{-1}$. Qual è la formula molecolare del composto?

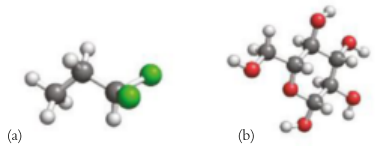
F.23 La CO_2 prodotta dalla combustione degli idrocarburi concorre al riscaldamento globale. Ordinate i seguenti combustibili secondo la composizione percentuale in massa crescente del carbonio: (a) etene, C_2H_4, (b) propanolo, C_3H_7OH, (c) eptano, C_7H_{16}.

F.24 La dolomite è un carbonato misto di calcio e di magnesio. Entrambi questi carbonati si decompongono a caldo producendo gli ossidi metallici (MgO e CaO) e diossido di carbonio (CO_2). Se, riscaldando 10,04 g di dolomite fino a totale decomposizione si ha un residuo di 5,12 g costituito da MgO e CaO, in quale percentuale in massa era presente all'origine l'$MgCO_3$?

F.25 Nelle seguenti strutture molecolari a sfere e aste, il grigio indica il carbonio, il bianco l'idrogeno, il blu l'azoto e il verde il cloro. Scrivete la formula empirica e quella molecolare per ciascuna struttura. *Suggerimento:* conviene scrivere per prima cosa la formula molecolare.



F.26 Nelle seguenti strutture molecolari a sfere e aste, il grigio indica il carbonio, il bianco l'idrogeno, il rosso l'ossigeno e il verde il cloro. Scrivete la formula empirica e quella molecolare per ciascuna struttura. *Suggerimento:* conviene scrivere per prima cosa la formula molecolare.



F.27 Un miscuglio di $NaNO_3$ e di Na_2SO_4 di massa 5,37 g contiene 1,61 g di sodio. Qual è la percentuale in massa di $NaNO_3$ nel miscuglio?

F.28 Un miscuglio di KBr e di K_2S di massa 6,14 g contiene 2,50 g di potassio. Qual è la percentuale in massa di KBr nel miscuglio?

G Miscugli e soluzioni

La maggior parte dei materiali non è costituita né da elementi né da composti puri, per cui non si tratta di «sostanze» nel senso tecnico del termine (*Fondamenti* A); si tratta, invece, di **miscugli** (o *miscele*) di tali sostanze più semplici. Sono miscugli, per esempio, l'aria, il sangue e l'acqua di mare. Un farmaco, poniamo uno sciroppo per la tosse, è spesso un miscuglio di vari ingredienti formulata con lo scopo di ottenerne un effetto biologico complessivo. Qualche cosa di simile si può dire dei profumi.

G.1 La classificazione dei miscugli

Tabella G.1

Differenze tra miscugli e composti

Miscuglio	Composto
I componenti si possono separare con l'ausilio di tecniche fisiche	I componenti non si possono separare con l'ausilio di tecniche fisiche
La composizione è variabile	La composizione è costante
Le proprietà dei componenti vengono conservate	Le proprietà dei componenti non vengono mantenute

I composti hanno composizione costante, mentre i miscugli possono variare la propria. In un campione del composto acqua vi saranno sempre due atomi H per ogni O, mentre lo zucchero e la sabbia, per esempio, si possono mescolare in qualsiasi proporzione. Essendo semplicemente mescolati tra loro, i componenti di un miscuglio conservano le rispettive proprietà chimiche, mentre le proprietà chimiche di un composto differiscono da quelle dei componenti. La formazione di un miscuglio è una trasformazione *fisica*, mentre la formazione di un composto richiede una trasformazione *chimica*. Le differenze tra miscugli e composti sono riassunte nella Tabella G.1.

È spesso possibile riconoscere i vari componenti di un miscuglio con il microscopio ottico e perfino a occhio nudo (Figura G.1). Un miscuglio di sostanze diverse si dice **miscuglio eterogeneo**. Molte rocce sono miscugli eterogenei di cristalli di diversi minerali.

Vi sono miscugli nelle quali le molecole o gli ioni componenti sono così intimamente mescolati insieme che la composizione risulta uniforme ovunque, per piccolo che sia il campione esaminato. Un miscuglio di questo tipo costituisce un **miscuglio omogeneo** (Figura G.2), o soluzione. In una soluzione, vi è tipicamente una sostanza presente in quantità maggiore, il **solvente**; le altre sostanze presenti (una o più) si definiscono **soluti**. L'acqua marina filtrata è una soluzione in acqua del comune sale da cucina (cloruro di sodio) e di molte altre sostanze. Esistono anche soluzioni solide, nelle quali il solvente è appunto un solido. Ne è un esempio l'ottone, che è una soluzione di rame nello zinco. Nonostante una soluzione possa apparire uniforme nella composizione, i componenti che la formano mantengono la loro identità. La formazione di una soluzione è un cambiamento fisico, non chimico. In pratica, pur esistendo le soluzioni gassose, normalmente le si definisce miscugli gassosi, benché uno dei gas possa essere il componente predominante (come l'azoto nell'atmosfera).

La **cristallizzazione** è il processo in cui un soluto si separa lentamente dalla soluzione sotto forma di cristalli, magari mentre il solvente evapora. Nelle saline, per esempio, i cristalli di sale si depositano sul fondo delle vasche mentre l'acqua evapora. Nel caso della **precipitazione** il soluto si separa dalla soluzione così velocemente che i singoli cristalli non hanno il tempo di formarsi; si osserva invece una polvere fine (formata da cristalli minuscoli) che chiamiamo

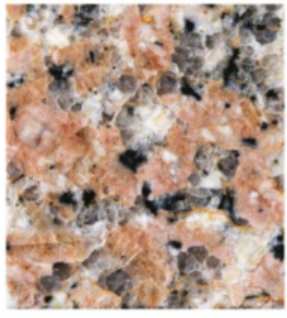
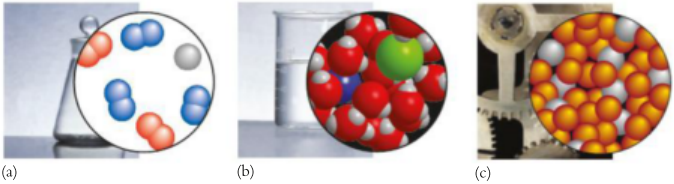


Figura G.1 Questo pezzo di granito è una miscuglio eterogeneo di numerose sostanze. (De Agostini/A. Rizzi/Getty Images.)



(a) (b) (c)

Figura G.2 Tre esempi di miscugli omogenei. (a) L'aria è un miscuglio omogeneo di numerosi gas, tra i quali azoto, ossigeno e argon, qui rappresentati. (b) Il sale da cucina disciolto nell'acqua è costituito da ioni sodio e ioni cloruro dispersi tra molecole di acqua. (c) Molte leghe sono miscugli solidi omogenei di due o più metalli. Gli inserti circolari mostrano che a livello molecolare il mescolamento è uniforme. (W. H. Freeman; foto di Ken Karp.)



Figura G.3 La precipitazione si verifica quando si forma una sostanza insolubile. Qui precipita ioduro di piombo(II), PbI_2, solido giallo insolubile, dopo aver mescolato le soluzioni di nitrato di piombo(II), $Pb(NO_3)_2$, e di ioduro di potassio, KI. (© 1995 Chip Clark–Fundamental Photographs.) VideoLab G.3

precipitato. La precipitazione è spesso pressoché istantanea, e ha luogo non appena due soluzioni vengono miscelate (Figura G.3).

Le bevande e l'acqua di mare sono esempi di **soluzioni acquose**, cioè soluzioni nelle quali il ruolo del solvente è svolto dall'acqua. Le soluzioni acquose sono molto comuni nella vita di ogni giorno così come in laboratorio, ed è per questo che la maggior parte delle soluzioni che prenderemo in considerazione ha questo carattere. Ovviamente le **soluzioni non acquose** contengono altri solventi. Sono meno comuni, ma trovano impieghi importanti. Nel cosiddetto «lavaggio a secco» l'unto e la sporcizia vengono eliminati dai tessuti disciogliendoli in un solvente liquido non acquoso come, per esempio, il tetracloroetene, C_2Cl_4.

Le proprietà dei costituenti vengono mantenute nei miscugli; questi ultimi differiscono dai composti, come riassunto nella Tabella G.1. I miscugli si classificano in omogenei ed eterogenei; le soluzioni sono miscugli omogenei di due o più sostanze.

G.2 Le tecniche di separazione

Per analizzare la composizione di un qualunque campione che si pensa sia un miscuglio, si tenta innanzitutto di separarne i componenti con mezzi fisici, per poi identificare ognuna delle singole sostanze (Figura G.4). Le comuni tecniche fisiche di separazione sono la decantazione, la filtrazione, la cromatografia e la distillazione.

La **decantazione** sfrutta le differenze di densità. Uno dei liquidi galleggia sopra un altro o si stratifica sopra un solido, e lo si versa via dal recipiente. La **filtrazione** sfrutta la differente solubilità delle sostanze (cioè la loro diversa attitudine a disciogliersi in un determinato solvente). Si agita e rimescola il campione con un liquido e poi lo si versa attraverso le fini maglie di un filtro. I componenti del miscuglio che si sono disciolti nel liquido passano attraverso il filtro, mentre quelli solidi insolubili rimangono sul filtro. La tecnica può servire a separare lo zucchero dalla sabbia, essendo il primo solubile nell'acqua e la seconda no. Nel trattamento delle acque per uso domestico la filtrazione costituisce comunemente il primo passaggio. Una tecnica affine, tra le più sensibili, delle quali si dispone per separare un miscuglio, è la **cromatografia**, che si affida alla diversa attitudine delle sostanze a lasciarsi **adsorbire**, cioè ad aderire alle superfici (Figura G.5). Della cromatografia si dirà dettagliatamente nelle Tecniche principali 4.

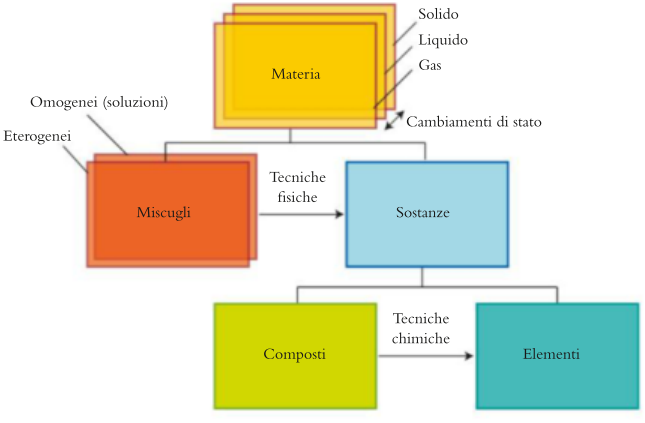


Figura G.4 La gerarchia dei materiali: la materia, sia essa solida, liquida o gassosa, è costituita da miscugli o da sostanze; le sostanze possono essere composti o elementi. Per separare i miscugli in sostanze pure si usano tecniche di separazione fisiche; per separare i composti in elementi si usano tecniche chimiche.

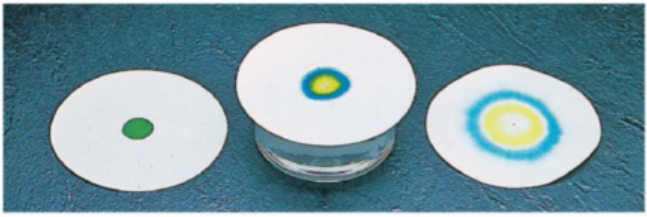


Figura G.5 Nella cromatografia su carta si separano i componenti di un miscuglio facendoli spandere sulla carta con l'ausilio di un solvente. Quella qui illustrata è una forma primitiva della tecnica. A sinistra un dischetto secco di carta da filtro sul quale si è disposta una goccia di un colorante alimentare. Versando successivamente il solvente sul centro della carta cominciano a separarsi i coloranti blu e giallo che costituivano la colorazione verde. La carta da filtro di destra è stata ottenuta lasciando asciugare il filtro dopo che il solvente è diffuso fino al margine, trascinando i due coloranti in misura differente. (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)

La **distillazione** mette a frutto, per separare i miscugli, le differenze di temperatura di ebollizione. Nella distillazione di una soluzione i componenti del miscuglio si allontanano bollendo a temperature diverse e condensano in un tubo raffreddato, detto *condensatore* (Figura G.6). Si può fare ricorso alla distillazione per allontanare l'acqua (che allo stato puro bolle a 100 °C) dal sale da cucina (cloruro di sodio); l'acqua evapora, mentre il sale rimane sul fondo del recipiente.

I miscugli vengono separati ricorrendo alle differenze di proprietà fisiche tra i componenti; tra le tecniche di uso comune basate su questo criterio vi sono la decantazione, la filtrazione, la cromatografia e la distillazione.

La prima apparecchiatura di distillazione della quale si è a conoscenza risale al primo secolo d.C. e viene attribuita a Maria l'Ebrea, un'alchimista vissuta nel Medio Oriente.

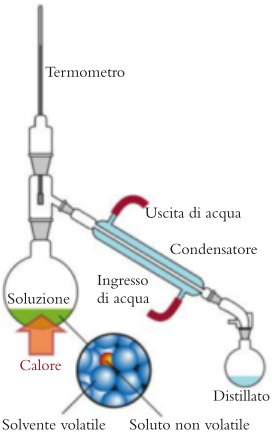


Figura G.6 La tecnica della distillazione, adoperata per separare un liquido bassobollente da un solido in esso disciolto o da un secondo liquido con punto di ebollizione molto più elevato. Riscaldando la soluzione il liquido bassobollente bolle e si condensa poi in un tubo recante una camicia in cui circola acqua fredda (il condensatore), dal quale viene raccolto come distillato.

G.3 La concentrazione

Un modo per esprimere la composizione di un miscuglio è indicare la percentuale in massa di ciascun componente, vale a dire la massa di ciascun componente in 100 grammi di miscuglio. Per esempio, se si sciolgono 15 g di NaCl in 60 g di acqua, la massa totale del miscuglio è 75 g e la percentuale di NaCl in soluzione è (15 g/75 g) × 100% = 20% NaCl. Un campione di 30 g della soluzione continuerebbe ad avere la stessa composizione, 20% di NaCl in massa, e quindi conterrebbe 6,0 g NaCl.

In chimica è spesso importante conoscere la quantità di soluto in un dato volume di soluzione. La **concentrazione molare**, c, di un soluto, detta comunemente **molarità** del soluto, è data dalla quantità di molecole o di unità formula (in moli) del soluto diviso il volume della soluzione (in litri):

$$\text{molarità} = \frac{\text{quantità di soluto (in litri)}}{\text{volume della soluzione (in litri)}} \quad \text{ossia} \quad c = \frac{\overbrace{n}^{\text{mol}}}{\underbrace{V}_{\text{L}}} \qquad (1)$$

Le unità di misura della molarità sono moli per litro ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), e si denotano spesso con il simbolo M, letto generalmente «molare»:

$$1\ \text{M} = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Non si tratta di un'unità di misura del SI. I chimici che operano con bassissime concentrazioni di soluti riportano la concentrazione molare anche in millimoli per litro ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) o in micromoli per litro ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

La definizione formale di molarità è «concentrazione della quantità di sostanza».

ESEMPIO G.1 **Il calcolo della molarità di una soluzione**

Supponiamo di avere disciolto 10,0 g di zucchero di canna in tanta acqua da ottenere 200 mL di soluzione, come potremmo fare (con minor precisione) per preparare una limonata, e di voler indicare la sua concentrazione. Lo zucchero di



Figura G.7 Le fasi di preparazione di una soluzione a molarità nota. In un matraccio tarato (in alto) si introduce una quantità nota del soluto, aggiungendo poi una certa quantità di acqua (al centro) per discioglierlo. Infine si aggiunge acqua fino al segno impresso sul collo del matraccio (in basso). Il fondo del menisco di soluzione (la superficie curva del liquido) dovrebbe essere allo stesso livello della tacca. (©1992 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

canna è il saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$), che ha massa molare di 342 g·mol^{-1}. Qual è la molarità del saccarosio in soluzione?

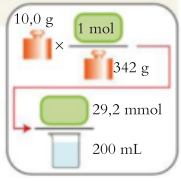
PREVISIONE La massa dello zucchero è circa il 3% della massa di 1 mol del composto, quindi, benché si preparino solo 0,200 L di soluzione, ci si aspetta una concentrazione molare inferiore a 1 mol·L^{-1}.

STRATEGIA La definizione di concentrazione molare (molarità) è $c = n/V$; dapprima si converte la massa del soluto in quantità in moli (utilizzando $n = m/M$), poi si sostituisce il valore trovato nell'espressione di c.

RISOLUZIONE

Da $c = n/V$ e $n = m/M$,

$$c = \frac{\overbrace{(10{,}0\text{ g})/(342\text{ g·mol}^{-1})}^{n=m/M}}{\underbrace{0{,}200\text{ L}}_{V}} = \frac{10{,}0\text{ g}}{(342\text{ g·mol}^{-1}) \times (0{,}200\text{ L})} = 0{,}146\text{ mol·L}^{-1}$$



CONCLUSIONE La concentrazione molare, che sarà riportata come $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 0,146 M, è inferiore a 1 mol·L^{-1} come previsto.

Autoesame G.1A Se si discogliessero 20,0 g di zucchero, invece di 10,0, nello stesso volume di soluzione, quale sarebbe la molarità dello zucchero?

[*Risposta*: $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 0,292 M]

Autoesame G.1B Qual è la molarità del solfato di sodio in una soluzione preparata discogliendo 15,5 g di solfato di sodio in tanta acqua da ottenere 350 mL di soluzione?

Esercizi correlati G.5, G.6

Poiché la molarità è definita in funzione del *volume della soluzione* e non di quello del solvente adoperato per prepararla, il volume deve essere misurato dopo l'aggiunta dei soluti. La maniera abituale di preparare la soluzione acquosa di una sostanza solida di molarità data consiste nell'introdurre in un **matraccio tarato** (cioè un pallone calibrato in modo da contenere un volume definito) una massa nota della sostanza solida, discioglierla in poca acqua, portare a volume (fino alla tacca marcata sul matraccio) con acqua e poi mescolare completamente capovolgendo più volte il pallone tappato (Figura G.7).

Per calcolare la quantità del soluto in un dato volume di soluzione partendo dalla molarità si applica l'Equazione 1 riordinata in

$$\overbrace{n}^{\text{mol}} = \overbrace{c}^{\text{mol·L}^{-1}} \times \overbrace{V}^{\text{L}} \qquad (\mathbf{2a})$$

dove c rappresenta la molarità, V il volume e n la quantità. Questa formula può essere usata anche per stimare la massa di soluto necessaria per preparare un certo volume di soluzione di concentrazione nota. In tale calcolo, si sfrutta la massa molare del soluto per convertire la quantità di sostanza (in mol) in massa. Per prima cosa si scrive $n = m/M$, poi si riarrangia l'Equazione 2a nella forma $m/M = cV$, e quindi, dopo aver moltiplicato entrambi i membri dell'uguaglianza per M, si ottiene

$$m = cMV \qquad (\mathbf{2b})$$

ESEMPIO G.2 **La determinazione della massa di soluto necessaria ad assicurare una certa concentrazione**

Soluzioni di $CuSO_4$ molto diluite sono impiegate per controllare la crescita di alghe negli acquari. Supponiamo che stiate ricercando quale sia la concentrazione ottimale per controllare le alghe senza danneggiare i pesci. Vi viene richiesto

di preparare 250 mL di una soluzione approssimativamente $CuSO_4$(aq) 0,0380 M disponendo di solfato di rame(II) pentaidrato, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, solido. Quale massa del solido occorrerebbe?

PREVISIONE Dato che la soluzione è diluita, benché ne sia necessario un volume relativamente grande vi dovete attendete che la massa occorrente sia di pochi grammi soltanto.

STRATEGIA Si impiega l'Equazione 2b per trovare la massa corrispondente al volume e alla concentrazione molare indicati.

RISOLUZIONE Prima avremo bisogno di conoscere la quantità di $CuSO_4$ da introdurre nei 250 mL (0,250 L) di soluzione.
Dato che 1 mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ contiene 1 mol $CuSO_4$, la quantità di $CuSO_4$ che ci dobbiamo procurare equivale alla quantità di $CuSO_4$ necessaria per preparare la soluzione. Cioè

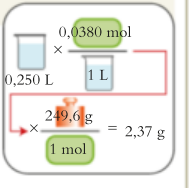
$$n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(CuSO_4)$$

Allora, essendo la massa molare del solfato di rame(II) pentaidrato pari a 249,6 $g \cdot mol^{-1}$, calcoliamo la massa necessaria di pentaidrato come segue.

Da $m = cMV$

$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = (0{,}0380\ mol \cdot L^{-1}) \times (249{,}6\ g \cdot mol^{-1}) \times (0{,}250\ L) = 2{,}37\ g$

Dovrete quindi pesare circa 2,37 g di solfato di rame(II) pentaidrato.



CONCLUSIONE Come previsto, la massa necessaria è piccola.

È utile notare che... la procedura di laboratorio consiste nel prelevare approssimativamente la quantità di soluto richiesta, pesarla accuratamente, e poi preparare la soluzione, calcolando la concentrazione effettiva di soluto in base alla massa che è stata impiegata e al volume finale della soluzione. Per esempio, potremmo trovarci ad avere prelevato 2,403 g, nel qual caso la molarità risulterebbe $CuSO_4$(aq) 0,0385 M.

Autoesame G.2A Calcolate la massa di glucosio necessaria a preparare 150 mL di $C_6H_{12}O_6$(aq) 0,442 M.

[*Risposta*: 11,9 g]

Autoesame G.2B Calcolate la massa di acido ossalico occorrente per preparare 50,00 mL di $C_2H_2O_4$(aq) 0,125 M.

Esercizi correlati G.7-G.10

La molarità serve anche a calcolare il volume di soluzione, V, che contiene una data quantità di soluto. A questo fine riordineremo l'Equazione 2a in

$$\frac{L}{V} = \frac{\frac{mol}{n}}{\underbrace{c}_{mol \cdot L^{-1}}} \qquad (3)$$

per poi introdurre i dati.

ESEMPIO G.3 **Il calcolo del volume di una soluzione contenente una data quantità di soluto**

Molti reagenti, in un regentario chimico, sono preparati in forma di soluzioni acquose. Supponiamo che dobbiate misurare 0,760 mmol di CH_3COOH, acido acetico, un acido presente nell'aceto e spesso adoperato in laboratorio, e che

disponiate di $CH_3COOH(aq)$ 0,0560 M. Quale volume di soluzione dovrete impiegare?

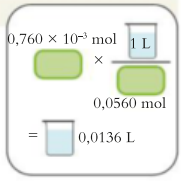
PREVISIONE Poiché la quantità di acido acetico richiesta è molto piccola, anche se la soluzione è diluita si deve prevedere che siano necessari solo alcuni millilitri di soluzione.

STRATEGIA Si riarrangia $c = n/V$ nella forma $V = n/c$. Per avere le unità corrette, conviene convertire la quantità richiesta da millimoli (mmol) a moli (mol).

RISOLUZIONE

Da $V = n/c$

$$V = \frac{0{,}760 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{0{,}0560\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0{,}0136\ \text{L}$$



Occorrerà dunque trasferire 13,6 mL della soluzione di acido acetico in un pallone con l'ausilio di una buretta o di una pipetta (Figura G.8). Il pallone conterrà in tal caso 0,760 mmol di CH_3COOH.

CONCLUSIONE Come previsto, il volume di soluzione necessario è piccolo.

Autoesame G.3A Quale volume di $C_6H_{12}O_6(aq)$ $1{,}25 \times 10^{-3}$ M contiene 1,44 mmol di molecole di glucosio?

[*Risposta*: 1,15 mL]

Autoesame G.3B Quale volume di HCl(aq) 0,358 M contiene 2,55 mmol HCl?

Esercizi correlati G.11, G.12



Figura G.8 La buretta è calibrata in modo da poter misurare il volume del liquido erogato. (Martyn F. Chillmaid/Science Source.)

La molarità (concentrazione molare) del soluto in una soluzione è la quantità di soluto in moli diviso il volume della soluzione espresso in litri.

G.4 La diluizione

Una pratica comune per risparmiare spazio, in chimica, consiste nell'immagazzinare una soluzione in forma concentrata, detta soluzione madre (o soluzione stock), per poi **diluirla**, ossia ridurre la concentrazione del soluto fino al valore richiesto. I chimici si servono di soluzioni e di tecniche come la diluizione quando hanno bisogno di controllare con molta precisione la quantità delle sostanze che manipolano anche in quantitativi piccolissimi. Il fatto, per esempio, di pipettare (prelevare e misurare per mezzo di una pipetta) 25,0 mL di NaOH(aq) $1{,}50 \times 10^{-3}$ M corrisponde a trasferire soltanto 37,5 μmol di NaOH, ossia 1,50 mg del composto. Una massa così piccola si peserebbe accuratamente con grandissima difficoltà, mentre è facile prelevare il volume esatto di soluzione.

Per diluire la soluzione madre ci serviamo di una pipetta per trasferire il giusto volume in un matraccio tarato. A questo punto aggiungiamo abbastanza solvente da aumentare il volume fino al valore finale. L'inserto «In pratica…» G.1 mostra come calcolare il giusto volume iniziale della soluzione madre.

IN PRATICA… G.1 Come calcolare il volume di soluzione madre necessario per realizzare una determinata diluizione

Il fondamento concettuale

Il procedimento si basa su un'idea semplice: anche se si aggiunge solvente a un dato volume di soluzione, non si modifica la quantità di soluto, ma solo la concentrazione (Figura G.9). In seguito alla diluizione la stessa quantità di soluto occupa, semplicemente, un maggior volume di soluzione.

Il procedimento

Il procedimento si svolge in due fasi:

Fase 1 Si calcola la quantità di soluto, n, che dovrà figurare nella soluzione diluita finale, V_{finale} (tale sarà la quantità da trasferire nel pallone tarato).

$$n = c_{finale} V_{finale}$$

Fase 2 Si calcola il volume, V_{iniziale}, di soluzione madre di molarità c_{iniziale} che contiene la suddetta quantità di soluto. (Questo è il volume della soluzione madre che contiene la quantità di soluto calcolata nella fase 1.)

$$V_{\text{iniziale}} = \frac{n}{c_{\text{iniziale}}}$$

Il procedimento è illustrato nell'Esempio G.4

Essendo la quantità di soluto, n, uguale nelle due espressioni, si possono combinare queste ultime in

$$V_{\text{iniziale}} = \frac{c_{\text{finale}} V_{\text{finale}}}{c_{\text{iniziale}}}$$

o riordinare nella forma facile da ricordare:

$$c_{\text{iniziale}}\, V_{\text{iniziale}} = c_{\text{finale}}\, V_{\text{finale}} \qquad (4)$$

Nell'Equazione 4 la quantità di soluto della soluzione finale (il prodotto di destra) uguaglia la quantità di soluto presente nel volume di soluzione iniziale (il prodotto di sinistra), $n_{\text{finale}} = n_{\text{iniziale}}$.

ESEMPIO G.4 **Il calcolo del volume di soluzione madre da diluire**

L'idrossido di sodio è utilizzato nel riciclaggio della carta da giornale; esso fa sì che le fibre della carta si rigonfino, in modo che l'inchiostro possa essere rimosso. Supponete di lavorare nel laboratorio di una tipografia; state studiando in che modo le fibre della cellulosa vengono modificate dalle soluzioni di idrossido di sodio a diverse concentrazioni. Dovete preparare 250 mL di NaOH(aq) $1{,}25 \times 10^{-3}$ M utilizzando una soluzione madre di NaOH(aq) 0,0270 M. Quanta soluzione madre occorre?

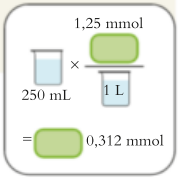
PREVISIONE Poiché la soluzione madre è circa 22 volte più concentrata della soluzione diluita, si prevede di utilizzare 1/22 dei 250 mL, vale a dire solo 12 mL.

STRATEGIA Si procede secondo le istruzioni dell'inserto «In pratica…» G.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si calcola la quantità di soluto, n, nella soluzione finale diluita di volume V_{finale}.
Da $n = c_{\text{finale}} V_{\text{finale}}$,

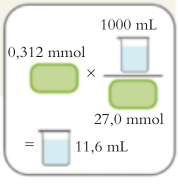
$$n = (1{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}250\ \text{L})$$
$$= (1{,}25 \times 10^{-3} \times 0{,}250)\ \text{mol}$$



Fase 2 Si determina il volume di soluzione madre iniziale, V_{iniziale}, avente molarità c_{iniziale}, che contiene tale quantità di soluto.
Da $V_{\text{iniziale}} = n/c_{\text{iniziale}}$,

$$V_{\text{iniziale}} = \frac{(1{,}25 \times 10^{-3} \times 0{,}250)\ \text{mol}}{0{,}0270\ \text{mol·L}^{-1}} = 1{,}16 \times 10^{-2}\ \text{L}$$

ossia 11,6 mL



CONCLUSIONE Il volume richiesto della soluzione madre è 11,6 mL, vicino al valore previsto. Questo volume dovrebbe essere trasferito in un matraccio tarato da 250 mL (con l'ausilio di una buretta), per poi aggiungere acqua fino alla tacca (Figura G.10).

È utile sapere che... per minimizzare gli errori di arrotondamento, è bene eseguire il calcolo in un'unica fase finale. Tuttavia per agevolarvi nell'esecuzione dei calcoli, negli esempi riporteremo spesso risultati intermedi, lasciandoli come valori non approssimati scritti nella forma $n{,}nnn\ldots$.

Autoesame G.4A Calcolate il volume di HCl(aq) 0,0155 M da usare per preparare 100 mL di HCl(aq) $5{,}23 \times 10^{-4}$ M.

[*Risposta*: 3,37 mL]

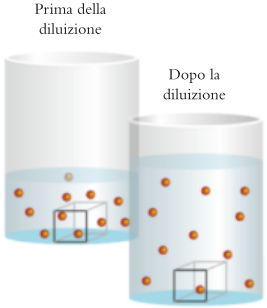


Figura G.9 Quando si diluisce una soluzione, lo stesso numero di molecole del soluto si trova a occupare un volume maggiore, per cui un volume uguale a quello precedente (illustrato dal cubo) conterrà meno molecole che nella soluzione concentrata.

Autoesame G.4B Calcolate il volume di $C_6H_{12}O_6$(aq) 0,152 M che si dovrebbe adoperare per preparare 25,00 mL di $C_6H_{12}O_6$(aq) $1,59 \times 10^{-5}$ M.

Esercizi correlati G.15, G.16, G.18, G.27

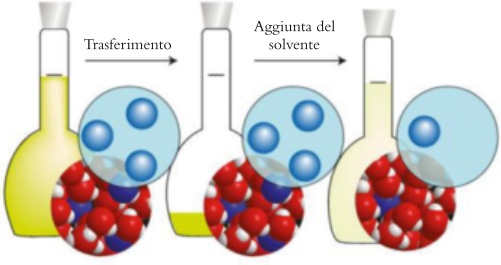


Figura G.10 Le fasi successive della diluizione. Si trasferisce in un matraccio tarato un piccolo campione della soluzione originale (o soluzione madre), aggiungendo poi il solvente fino alla tacca.

Diluendo una soluzione a un volume maggiore, il numero totale delle moli di soluto non cambia, però si riduce la concentrazione del soluto.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* F?

Avete imparato come classificare i miscugli e come preparare, diluire e utilizzare una soluzione di concentrazione data.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere i miscugli eterogenei da quelli omogenei e illustrare i metodi di separazione (Paragrafi G.1 e G.2).
- ☐ **2.** Calcolare la concentrazione molare (molarità) di un soluto in una soluzione, il volume di soluzione e la massa di soluto, date le altre due grandezze (Esempi G.1-G.3).
- ☐ **3.** Determinare il volume di soluzione madre necessario per preparare una soluzione diluita di concentrazione molare data («In pratica…» G.1 ed Esempio G.4).

FONDAMENTI G Esercizi

G.1 Indicate se ciascuna delle seguenti affermazioni è vera o falsa. Nel caso sia falsa, spiegate cosa c'è di sbagliato. (a) I componenti di un composto possono essere separati per via fisica. (b) La composizione di una soluzione può variare. (c) Le proprietà di un composto sono identiche a quelle degli elementi che lo costituiscono.

G.2 Indicate se ciascuna delle seguenti affermazioni è vera o falsa. Nel caso sia falsa, spiegate cosa c'è di sbagliato. (a) Il solvente di una soluzione non acquosa è l'acqua. (b) La decantazione sfrutta la differenza nei punti di ebollizione per separare i componenti di un miscuglio. (c) In cromatografia i componenti di un miscuglio si separano in base alla loro attitudine a essere adsorbiti su una superficie.

G.3 Indicate se i miscugli seguenti sono omogenei o eterogenei e suggerite una tecnica che consenta di separarne i componenti: (a) olio e aceto; (b) gesso e sale da cucina; (c) acqua salata.

G.4 Indicate se i miscugli seguenti sono omogenei o eterogenei e suggerite una tecnica che consenta di separarne i componenti: (a) limonata; (b) acqua carbonata; (c) sale e pepe.

G.5 Uno studente ha preparato una soluzione di carbonato di sodio disciogliendo 2,111 g del solido e portando al segno con acqua in un matraccio tarato da 250,0 mL. Una parte di tale soluzione è stata trasferita in una buretta. Quale volume di soluzione lo studente dovrebbe trasferire in un pallone per ricavare (a) 2,15 mmol di Na^+; (b) 4,98 mmol di CO_3^{2-}; (c) 50,0 mg di Na_2CO_3?

G.6 (a) Un chimico prepara una soluzione disciogliendo 1,734 g di $NaNO_3$ in tanta acqua da ottenere 250,0 mL di soluzione. Quale concentrazione molare di nitrato di sodio scriverà sull'etichetta? (b) Se, sbagliando, il chimico usasse un matraccio tarato da 500,0 mL invece che uno da 250,0 mL come nel quesito (a), quale sarebbe effettivamente la concentrazione risultante del nitrato di sodio?

G.7 Descrivete in che modo prepareresti 510 g di una soluzione acquosa contenente il 5,45% di KNO_3 in massa indicando le quantità di ciascun componente.

G.8 Per preparare un campione contenente 0,453 g di $CuSO_4$, quale massa di una soluzione al 5,16% in massa di $CuSO_4$ utilizzereste?

G.9 Un chimico che studia le proprietà delle emulsioni fotografiche ha bisogno di preparare 500,0 mL di $AgNO_3(aq)$ 0,179 M. Quale massa di nitrato d'argento dovrà introdurre in un pallone tarato da 500,0 mL per discioglierla e diluire con acqua fino al segno?

G.10 Quale massa (in grammi) di soluto anidro è necessaria per preparare ciascuna delle seguenti soluzioni? (a) 1,00 L di $K_2SO_4(aq)$ 0,125 M; (b) 375 mL di $NaF(aq)$ 0,015 M; (c) 500 mL di $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$ 0,35 M.

G.11 Un ricercatore in ambito medico, che studia le proprietà delle soluzioni endovenose, ha preparato una soluzione contenente $C_6H_{12}O_6$ (glucosio) 0,278 M. Quale volume di tale soluzione dovrebbe utilizzare per avere 4,50 mmol di $C_6H_{12}O_6$?

G.12 Uno studente che svolge una ricerca sulle proprietà delle soluzioni contenenti ioni carbonato ha preparato una soluzione contenente 8,124 g di Na_2CO_3 in un pallone tarato del volume di 250,0 mL e ha trasferito una porzione di una soluzione in una buretta. Quale volume di soluzione dovrà trarre da quest'ultima per avere (a) 5,124 mmol di Na_2CO_3; (b) 8,726 mmol di Na^+?

G.13 Per preparare una soluzione fertilizzante, un fioraio diluisce 1,0 L di $NH_4NO_3(aq)$ 0,20 M aggiungendo 3,0 L d'acqua, poi aggiunge 100 mL della soluzione diluita a ciascuna pianta. Quanti moli di atomi di azoto riceverà ciascuna pianta? Risolvete questo esercizio senza impiegare la calcolatrice.

G.14 Per preparare una soluzione nutriente, un'infermiera diluisce 1,0 L di $C_6H_{12}O_6(aq)$ 0,30 M aggiungendo 4,0 L di acqua, poi aggiunge 10 mL della soluzione diluita in una sacca per somministrazione endovenosa (EV). Quante moli di atomi di carbonio conterrà la sacca EV? Risolvete questo esercizio senza impiegare la calcolatrice.

G.15 (a) Quale volume di $Na_2CO_3(aq)$ 0,778 M si dovrebbe diluire a 150,0 mL con acqua per ridurne la concentrazione a 0,0234 M? (b) Un esperimento richiede 60,0 mL di $NaOH(aq)$ 0,50 M, e l'addetto al magazzino riesce a reperire solo un flacone di $NaOH(aq)$ 2,5 M. Come si fa a preparare l'$NaOH(aq)$ 0,50 M?

G.16 Un chimico discioglie in acqua 0,033 g di $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ e diluisce la soluzione alla tacca in un matraccio da 250,0 mL. Trasferisce poi un campione di 2,00 mL della soluzione in un secondo matraccio da 250,0 mL e diluisce. (a) Qual è la molarità di $CuSO_4$ nella soluzione finale? (b) Per preparare direttamente i 250,0 mL della soluzione finale, quale massa di $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ si sarebbe dovuta pesare?

G.17 (a) Si determini la massa di solfato di rame(II) anidro necessaria a preparare 250 mL di $CuSO_4(aq)$ 0,20 M. Si determini la massa di $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ da usare per preparare 250 mL di $CuSO_4(aq)$ 0,20 M.

G.18 La soluzione di ammoniaca acquistata per un reagentario ha molarità 15,0 $mol{\cdot}L^{-1}$. (a) Determinate il volume di $NH_3(aq)$ 15,0 M che occorre diluire a 250 mL per preparare $NH_3(aq)$ 0,720 M. (b) Un certo esperimento richiede $NH_3(aq)$ 0,050 M. L'assistente di laboratorio stima che occorrono 8,10 L della base. Quale volume di $NH_3(aq)$ 15,0 M si deve usare per questa preparazione?

G.19 (a) Si diluisce a 250,0 mL un campione di $K_2SO_4(aq)$ 1,345 M del volume di 12,56 mL. Quale sarà la concentrazione molare di K_2SO_4 nella soluzione diluita? (b) Da un flacone di reagente si preleva con una pipetta un campione di 25,0 mL di $HCl(aq)$ 0,366 M, e lo si trasferisce in un pallone da 125,00 mL, diluendolo successivamente con acqua fino al segno. Quale sarà la concentrazione molare della soluzione di acido cloridrico diluito?

G.20 Per preparare una soluzione molto diluita è consigliabile effettuare diluizioni successive di una soluzione iniziale del reagente, anziché pesare una piccolissima massa o misurare un piccolissimo volume del prodotto di magazzino. Si è preparata una soluzione trasferendo 0,661 g di $K_2Cr_2O_7$ in un pallone tarato e diluendo a 250,0 mL con l'aggiunta di acqua. Un campione della soluzione così ottenuta, di volume 1,000 mL è stato trasferito in un matraccio tarato da 500,0 mL e diluito alla tacca con acqua. A questo punto si sono prelevati 10,0 mL della soluzione diluita e li si è trasferiti in un pallone da 250,0 mL, diluendo alla tacca. (a) Quale sarà la concentrazione finale di $K_2Cr_2O_7$ nella soluzione? (b) Quale sarà la massa di $K_2Cr_2O_7$ in tale soluzione? (La risposta alla seconda domanda dà la quantità che si sarebbe dovuto pesare ove si fosse deciso di preparare la soluzione direttamente.)

G.21 Si prepara una soluzione disciogliendo 0,500 g di KCl 0,500 g di K_2S e 0,500 g di K_3PO_4 in 500 mL di acqua. Qual è la concentrazione nella soluzione finale (a) degli ioni potassio; (b) degli ioni solfuro?

G.22 Descrivete la preparazione di ognuna delle soluzioni seguenti, partendo da soluto anidro e acqua e utilizzando il matraccio tarato delle dimensioni indicate: (a) 75,0 mL di $NaOH(aq)$ 5,0 M; (b) 5,0 L di $BaCl_2(aq)$ 0,21 M; (c) 300 mL di $AgNO_3(aq)$ 0,0340 M.

G.23 In medicina alle volte è necessario preparare soluzioni aventi una specifica concentrazione di un dato ione. Un tecnico di laboratorio ha preparato 100,0 mL di soluzione contenente 0,50 g di NaCl e 0,30 g di KCl, glucosio e altri zuccheri. Qual è la concentrazione degli ioni cloro in soluzione?

G.24 Trattando 2,016 g di un minerale ferroso con 50,0 mL di acido cloridrico, il ferro si discioglie nell'acido per formare una soluzione di $FeCl_3$. Tale soluzione viene diluita a 100,0 mL e per via spettrometrica si determina che la concentrazione degli ioni Fe^{3+} è pari a 0,145 $mol{\cdot}L^{-1}$. Qual è la percentuale in massa del ferro nel minerale?

G.25 I medici impegnati nella medicina alternativa nota come omeopatia asseriscono che soluzioni diluitissime delle sostanze possano avere effetti. È un assunto plausibile? Per approfondire la questione supponiamo di preparare una soluzione di una sostanza che si pensa sia attiva, X, di molarità 0,10 $mol{\cdot}L^{-1}$. Diluiamo poi 10 mL di tale soluzione raddoppiando il volume e poi ripetendo l'operazione fino a raddoppiare 90 volte consecutive. Quante molecole di X saranno presenti in 10 mL di soluzione finale? Commentate i possibili benefici clinici della soluzione.

G.26 Riferitevi all'Esercizio G.25. Quante diluizioni successive di 10 volte effettuate sulla soluzione originale occorrerebbero per lasciare una sola molecola di X in 10,0 mL di soluzione?

G.27 L'acido cloridrico concentrato è una soluzione di HCl al 37,50% in massa e presenta densità di 1,205 $g{\cdot}cm^{-3}$. Quale volume (in mL) di acido cloridrico concentrato occorre adoperare per preparare 10,0 L di $HCl(aq)$ 0,7436 M?

G.28 Bisogna preparare 500 mL di $AgNO_3$(aq) 0,10 M. Avete a disposizione 100 mL di $AgNO_3$(aq) 0,30 M, 1,00 L di $AgNO_3$(aq) 0,050 M e acqua distillata in quantità. Descrivete come prepareresti la soluzione indicando il volume che utilizzereste per ciascuna soluzione.

G.29 Le concentrazioni delle sostanze tossiche presenti nell'ambiente si esprimono spesso in parti per milione (ppm) o in parti per miliardo (ppb, *parts per billion*). Una soluzione in cui la concentrazione del soluto è 3 ppb in massa contiene 3 g di soluto per ogni milione di grammi (1000 t) di soluzione. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha fissato il limite accettabile di piombo nell'acqua potabile a 10 ppb. Dovete analizzare il contenuto di piombo in un'acqua potabile e la strumentazione a vostra disposizione non può rivelare concentrazioni più basse di 1×10^{-8} mol·L^{-1}. La strumentazione è adeguata allo scopo? Potete assumere che la densità di una soluzione così diluita sia 1,00 g·cm^{-3}. Spiegate il vostro ragionamento.

G.30 Fate riferimento all'Esercizio G.29. Nel 1992 l'acqua della rete idrica di un terzo delle abitazioni della città di Chicago aveva una concentrazione di piombo di circa 10 ppb. Vivendo in una di queste abitazioni e bevendo 2 L di quest'acqua al giorno, quale massa totale di piombo si ingeriva in un anno?

H Le equazioni chimiche

La crescita di un bambino, la produzione dei polimeri a partire dal petrolio e la digestione del cibo sono il risultato di **reazioni chimiche**, processi mediante i quali una o più sostanze si convertono in altre. Questo tipo di processi è una **trasformazione chimica** (*Fondamenti* A). I materiali di partenza si chiamano **reagenti**, le sostanze che si formano si chiamano **prodotti**. (Si noti che si definiscono reagenti anche i materiali chimici di cui si dispone in laboratorio.)[5]

In questo paragrafo prenderemo in esame come si esprime attraverso la simbologia il risultato di una reazione, un aspetto fondamentale del linguaggio chimico.

H.1 I simboli nelle reazioni chimiche

La reazione chimica si simboleggia con una freccia:

$$\text{reagenti} \longrightarrow \text{prodotti}$$

Per esempio, il sodio è un metallo tenero e lucente che reagisce vigorosamente con l'acqua. Lasciando cadere un pezzettino di sodio in un recipiente pieno di acqua, si forma rapidamente idrogeno gassoso, e nella soluzione prende corpo l'idrossido di sodio (Figura H.1). Si può descrivere la reazione a parole:

$$\text{sodio} + \text{acqua} \longrightarrow \text{idrossido di sodio} + \text{idrogeno}$$

e con l'uso di formule chimiche:

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

5. La letteratura chimica anglosassone distingue tra *reagents* e *reactants*. Questi ultimi sono i reagenti specificamente impegnati nella reazione in esame. [N.d.T.]

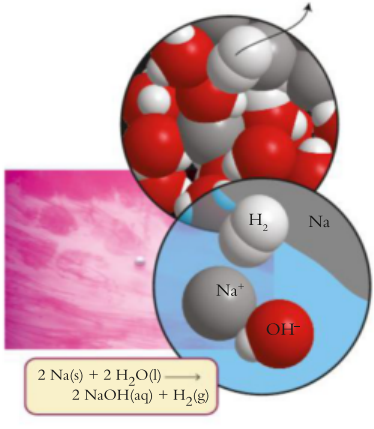


Figura H.1 Lasciando cadere nell'acqua un pezzetto di sodio si svolge una reazione vigorosa. Si formano idrogeno (gas) e idrossido di sodio, e il calore emesso è sufficiente a far fondere il sodio dando una sferetta. Il colore rosa è dovuto alla presenza di un colorante che muta di colore in presenza dell'idrossido di sodio. L'equazione chimica mostra che due atomi di sodio generano altrettanti cationi sodio, mentre due molecole di acqua danno origine a una molecola di idrogeno (che si sviluppa come gas) e a due anioni ossidrile. Si verifica una riorganizzazione dei partner, non la creazione o l'annichilimento di atomi. Le molecole di acqua che non hanno reagito non compaiono nell'inserto.

Questa espressione viene definita **equazione scheletro**, in quanto mostra solo, per così dire, le «ossa nude» della reazione (la sola identità dei reagenti e dei prodotti) tramite le formule chimiche. L'equazione scheletro va quindi considerata un riepilogo *qualitativo* di una reazione chimica.

Per riassumere le equazioni in maniera *quantitativa* si nota che gli atomi non possono essere né creati né distrutti nel corso del processo: essi si limitano a cambiare *partner*. Le prove principali a sostegno di tale conclusione risiedono nel fatto che, facendo svolgere le reazioni in recipienti chiusi, non si osservano mai mutamenti di massa totale. L'osservazione che durante le reazioni chimiche la massa totale rimane costante va sotto il nome di **legge di conservazione della massa**. Dato che gli atomi non si creano e non si distruggono, le formule in un'equazione scheletro devono essere moltiplicate per fattori che consentano di avere ai due membri dell'equazione (ai due lati della freccia) lo stesso numero di atomi di ciascun elemento. Si dice allora che l'espressione risultante è **bilanciata** e la si definisce **equazione chimica**. Per esempio, nella precedente equazione scheletro vi sono due atomi H a sinistra, e tre a destra. Quindi, l'equazione bilanciata avrà la forma

$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

Ora in ciascun membro dell'equazione figurano quattro atomi H, due Na e due O, e l'equazione si conforma alla legge di conservazione della massa. Il numero che moltiplica un'*intera* formula chimica in un'equazione chimica (per esempio, il 2 che moltiplica H_2O) si dice **coefficiente stechiometrico** della sostanza, e normalmente non lo si scrive esplicitamente se vale 1 (come per H_2).

Il termine *stechiometrico* deriva dai termini greci che significano «elemento» e «misura».

È utile sapere che... si deve fare attenzione a distinguere i coefficienti dai pedici. I pedici in una formula mostrano quanti atomi di quell'elemento sono presenti in una molecola. I coefficienti mostrano quante unità formula o molecole sono presenti.

Di norma l'equazione chimica riporta anche lo stato di aggregazione dei singoli reagenti e prodotti mediante i **simboli di stato**:

(s): solido (l): liquido (g): gassoso (aq): soluzione acquosa

Nel caso della reazione tra il sodio solido e l'acqua liquida, l'equazione chimica completa e bilanciata è quindi

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

Se si desidera mostrare che la reazione richiede temperatura elevata, si scriverà la lettera greca Δ (delta) sopra la freccia di reazione. Per esempio, la trasformazione del calcare in calce viva ha luogo a circa 800 °C, e si scrive

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Talvolta si aggiunge un **catalizzatore**, una sostanza che fa aumentare la velocità di reazione ma che non viene essa stessa consumata (Capitolo 7E). Per esempio, il pentossido di vanadio, V_2O_5, agisce da catalizzatore in uno stadio del processo di produzione industriale dell'acido solforico. La presenza del catalizzatore si indica scrivendone la formula al di sopra della freccia di reazione:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\ SO_3(g)$$

Passiamo ora a una interpretazione importante dell'equazione chimica. Notiamo prima di tutto che l'equazione relativa alla reazione tra il sodio e l'acqua ($2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$) ci dice che

- quando due *atomi* qualsiasi di sodio reagiscono con 2 *molecole* di acqua, si producono 2 *unità formula* NaOH e 1 *molecola* di idrogeno.

Si può moltiplicare tutto per il numero di Avogadro ($6{,}0221 \times 10^{23}$, *Fondamenti* E) e concludere che

- quando 2 *moli* di atomi Na reagiscono con 2 *moli* di molecole H_2O, si producono 2 *moli* di unità formula NaOH e 1 *mole* di molecole H_2.

In altre parole i coefficienti stechiometrici che moltiplicano le formule chimiche in qualunque equazione chimica bilanciata dicono il numero relativo di moli di ciascuna sostanza che reagisce o viene prodotta nella reazione.

L'equazione chimica bilanciata simboleggia sia i cambiamenti qualitativi sia quelli quantitativi che si svolgono nel corso della reazione chimica. I coefficienti stechiometrici indicano le quantità relative (i numeri relativi di moli) di reagenti e di prodotti che partecipano alla reazione.

H.2 Il bilanciamento delle equazioni chimiche

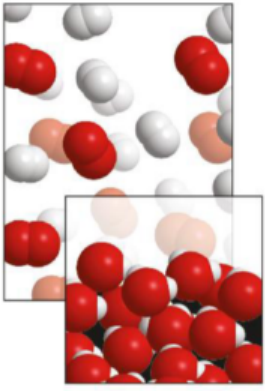


Figura H.2 Una rappresentazione della reazione tra idrogeno e ossigeno, con produzione di acqua. Non si creano e non si distruggono atomi; semplicemente gli atomi mutano partner. Per ogni due molecole di idrogeno che reagiscono (nell'immagine in secondo piano, in bianco) si consuma una molecola di ossigeno (in rosso), e si formano due molecole di acqua (immagine in primo piano).

In certi casi non è difficile stabilire quali coefficienti stechiometrici valgano a bilanciare l'equazione. Per esempio, consideriamo la reazione con la quale i gas idrogeno e ossigeno si combinano a formare l'acqua. Si parte riassumendo l'informazione qualitativa sotto forma di equazione scheletro:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$

Adoperiamo il segnale stradale internazionale di pericolo, ⚠, per avvertire che l'equazione scheletro non è ancora bilanciata. Bilanciamo, allora, gli atomi di idrogeno e di ossigeno:

$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

A ciascun lato della freccia ci sono quattro atomi di H e due di O; a questo punto introduciamo i simboli di stato:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad (A)$$

La Figura H.2 rappresenta la reazione a livello molecolare.

Non si deve mai tentare di bilanciare l'equazione modificando i pedici delle formule chimiche, perché ciò implicherebbe che alla reazione prendono parte sostanze diverse da quelle date. Per esempio, mutando H_2O in H_2O_2 nell'equazione scheletro e scrivendo

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

si otterrebbe senz'altro un'equazione bilanciata, ma tale da riassumere una reazione diversa: la formazione del perossido di idrogeno (H_2O_2) dai suoi elementi. Per lo stesso motivo, è sbagliato aggiungere atomi non legati allo scopo di bilanciare un'equazione. La scrittura

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + O$$

indicherebbe che insieme all'acqua si formano atomi liberi di ossigeno, il che non accade.

Di norma, i coefficienti che compaiono nelle equazioni chimiche bilanciate sono i numeri interi più piccoli possibili, come nell'equazione che descrive la reazione di idrogeno e ossigeno (Equazione A). Tuttavia, un'equazione chimica può essere moltiplicata per un fattore e rimanere valida. A volte può essere utile servirsi di coefficienti frazionari, per esempio, l'Equazione A potrebbe essere moltiplicata per ½ per dare

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

se si volesse ottenere l'equazione che corrisponda al consumo di 1 mol H_2.

Una buona strategia è quella di bilanciare un elemento per volta, iniziando da quelli che compaiono nel minor numero di formule e bilanciando per ultimi gli elementi non combinati. Per esempio, supponete di dover bilanciare l'equazione per la combustione del metano. Il termine combustione indica il processo con cui una sostanza brucia all'aria, e in modo più specifico la reazione con ossigeno molecolare. I prodotti in questo caso sono diossido di carbonio e acqua (Figura H.3). Per prima cosa, si scrive l'equazione scheletro:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

È più semplice bilanciare per primi il carbonio e l'idrogeno, e per ultimo l'ossigeno. Una volta bilanciata l'equazione, si specificano gli stati di aggregazione.

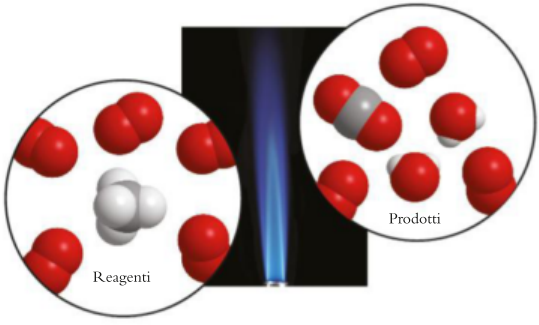


Figura H.3 Bruciando, il metano forma diossido di carbonio e acqua. Il colore blu è dovuto alla presenza di molecole di C_2 dentro la fiamma. Se l'ossigeno è presente in misura insufficiente queste molecole di carbonio possono aderire formando nerofumo e rendendo fumosa la fiamma. Si noti che da ogni molecola di metano consumata traggono origine due molecole di acqua e una di diossido di carbonio. I due atomi di idrogeno di ciascuna molecola di acqua non provengono necessariamente dalla stessa molecola di metano: l'illustrazione rappresenta il risultato ultimo, non quello specifico della reazione di una data molecola. L'ossigeno in eccesso rimane immutato. (Fotografia: SPL/Science Source.)

Dato che l'acqua viene prodotta sotto forma di vapore, si scriverà

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

ESEMPIO H.1 **Scrivere e bilanciare un'equazione chimica**

I chimici sono sempre alla ricerca di carburanti nuovi e più efficienti, specialmente ora che aumentano le preoccupazioni sulla disponibilità di combustibili fossili. Scrivete e bilanciate l'equazione chimica per l'ossidazione dell'esano liquido, C_6H_{14}, in diossido di carbonio e acqua gassosi.

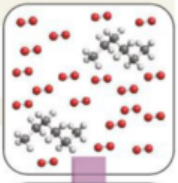
PREVISIONE Poiché l'esano ha sei atomi C e 14 atomi H, ci si aspetta che ciascuna molecola dia origine a sei molecole CO_2 e sette molecole H_2O, per cui l'equazione bilanciata dovrebbe avere la forma: $C_6H_{14} + ?\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 7\ H_2O$ o un suo multiplo.

STRATEGIA Si scrive inizialmente l'equazione scheletro, ricorrendo se necessario alle regole dei *Fondamenti* D. Si bilanciano dapprima gli elementi che figurano nel numero minore di formule, poi i restanti. Se i coefficienti stechiometrici risultano frazionari, è prassi comune moltiplicarli per un fattore tale da produrre coefficienti interi. Infine, si specificano gli stati fisici dei reagenti e dei prodotti.

RISOLUZIONE

Si scrive l'equazione scheletro.

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

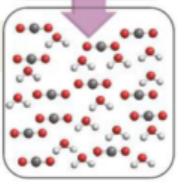


Si bilanciano il carbonio e l'idrogeno.

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 7\ H_2O$$

Si bilancia l'ossigeno. In questo caso è necessario un coefficiente frazionario.

$$C_6H_{14} + {}^{19}/_{2}\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 7\ H_2O$$



L'equazione a questo punto sarebbe bilanciata. Tuttavia, si moltiplica per 2 per eliminare la frazione e ottenere i più piccoli coefficienti che siano numeri interi.

$$2\ C_6H_{14} + 19\ O_2 \longrightarrow 12\ CO_2 + 14\ H_2O$$

Si aggiungono infine gli stati fisici.

$$2\ C_6H_{14}(g) + 19\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 14\ H_2O(g)$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'equazione bilanciata, $2\ C_6H_{14}(g) + 19\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 14\ H_2O(g)$, è un multiplo (secondo un fattore 2) dell'equazione in forma $C_6H_{14} + ?\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 7\ H_2O$.

Autoesame H.1A Fondendo l'alluminio e riscaldandolo con ossido di bario solido si provoca una reazione vigorosa dalla quale emergono ossido di alluminio solido e bario fuso. Scrivete l'equazione chimica bilanciata della reazione.

[*Risposta*: $2\ Al(l) + 3\ BaO(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\ Ba(l)$]

Autoesame H.1B Si formuli l'equazione chimica bilanciata relativa alla reazione tra nitruro di magnesio solido e acido solforico in soluzione acquosa per formare solfato di magnesio e solfato di ammonio entrambi in soluzione acquosa.

Esercizi correlati H.7, H.8, H.13-H.21

Un'equazione chimica esprime la reazione chimica in funzione delle formule chimiche; i coefficienti stechiometrici vengono scelti in modo che gli atomi non siano creati né distrutti per effetto della reazione.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* H?

Avete imparato come esprimere una reazione chimica in modo simbolico e come assicurarvi che sia bilanciata. Sapete anche come interpretare i coefficienti stechiometrici in un'equazione bilanciata.

Quali abilità avete acquisito?

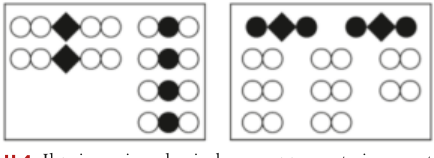
- ☐ **1.** Illustrare il ruolo dei coefficienti stechiometrici (Paragrafo H.1).
- ☐ **2.** Scrivere, bilanciare l'equazione chimica e apporre i simboli relativi allo stato di aggregazione dei reagenti partendo dall'informazione avuta in forma verbale (Esempio H.1).

FONDAMENTI H Esercizi

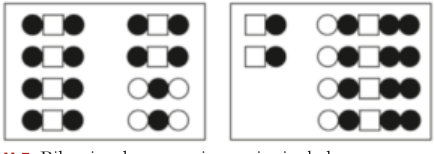
H.1 Bilanciare l'equazione chimica $Cu + SO_2 \longrightarrow CuO + S$ sarebbe facile se si potesse aggiungere un atomo O sul lato dei prodotti: $Cu + SO_2 \longrightarrow CuO + S + O$. (a) Perché questo modo di fare non è corretto? (b) Bilanciate correttamente l'equazione.

H.2 Dite quali delle seguenti proprietà si conservano nel corso delle reazioni chimiche: (a) massa; (b) numero degli atomi; (c) numero delle molecole; (c) numero degli elettroni.

H.3 Il primo riquadro in basso rappresenta i reagenti di una reazione chimica e il secondo i prodotti che si formano quando tutte le molecole del reagente si sono convertite. Utilizzate la legenda per scrivere l'equazione bilanciata per la reazione. Assumete che gli atomi in contatto siano tra loro legati.
Legenda: ● ossigeno; ○ idrogeno, ◆ silicio.



H.4 Il primo riquadro in basso rappresenta i reagenti di una reazione chimica e il secondo i prodotti che si formano quando tutte le molecole del reagente si sono convertite. Utilizzate la legenda per scrivere l'equazione bilanciata per la reazione nella quale figurino i coefficienti stechiometrici interi più piccoli. Assumete che gli atomi in contatto siano tra loro legati.
Legenda: ● ossigeno; ○ idrogeno, □ azoto.



H.5 Bilanciate le seguenti equazioni scheletro:
(a) $NaBH_4(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaBO_2(aq) + H_2(g)$
(b) $Mg(N_3)_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(aq) + NH_3(aq)$
(c) $NaCl(aq) + SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + HCl(aq)$
(d) $Fe_2P(s) + S(s) \longrightarrow P_4S_{10}(s) + FeS(s)$

H.6 Bilanciate le seguenti equazioni scheletro:
(a) $KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} KCl(s) + O_2(g)$
(b) $KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} KCl(s) + KClO_4(g)$
(c) $N_2H_4(aq) + I_2(aq) \longrightarrow HI(aq) + N_2(g)$
(d) $P_4O_{10}(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(l)$

H.7 Scrivete l'equazione chimica bilanciata di ciascuna delle reazioni seguenti. (a) Il calcio metallico reagisce con l'acqua producendo idrogeno gassoso e soluzione acquosa di idrossido di calcio. (b) La reazione tra ossido di sodio solido, Na_2O, e acqua produce soluzione acquosa di idrossido di sodio.

(c) Il magnesio metallico solido reagisce a caldo in atmosfera di azoto producendo nitruro di magnesio, Mg_3N_2, solido. (d) La reazione tra ammoniaca gassosa e ossigeno gassoso ad alta temperatura in presenza di rame metallico come catalizzatore genera acqua e diossido di azoto gassosi.

H.8 Scrivete l'equazione chimica bilanciata di ciascuna delle reazioni seguenti. (a) Nel primo stadio dell'estrazione del rame metallico, il minerale $CuFeS_2$ viene riscaldato in aria. In questo processo di «arrostimento» l'ossigeno molecolare reagisce con $CuFeS_2$ dando solfuro di rame(II) solido, ossido di ferro(II) e diossido di zolfo gassoso. (b) Il carburo di silicio SiC, abrasivo simile al diamante per durezza, si ottiene facendo reagire il diossido di silicio solido con il carbonio elementare a 2000 °C, ottenendo appunto carburo di silicio solido e monossido di carbonio gassoso. (c) La reazione tra idrogeno elementare e azoto gassoso serve nel processo Haber a produrre industrialmente l'ammoniaca gassosa. (d) In ambiente acido, l'ossigeno gassoso reagisce con l'acido bromidrico per formare acqua e bromo entrambi liquidi.

H.9 Una scrociatoia che potete impiegare per bilanciare reazioni in cui gli ioni poliatomici rimangono intatti, è trattarli come se fossero degli elementi. Applicate questa scorciatoia per bilanciare le seguenti reazioni:

(a) $Pb(NO_3)_2(aq) + Na_3PO_4(aq) \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2(s) + NaNO_3(aq)$

(b) $Ag_2CO_3(s) + NaBr(aq) \longrightarrow AgBr(s) + Na_2CO_3(aq)$

H.10 Una scrociatoia che potete impiegare per bilanciare reazioni in cui gli ioni poliatomici rimangono intatti, è trattarli come se fossero degli elementi. Applicate questa scorciatoia per bilanciare le seguenti reazioni:

(a) $H_3PO_4(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + H_2O(l)$

(b) $Cr_2(SO_4)_3(aq) + HClO_2(aq) \longrightarrow Cr(ClO_2)_3(aq) + H_2SO_4(aq)$

H.11 Durante uno stadio della produzione industriale del ferro metallico nell'altoforno, l'ossido di ferro(III), Fe_2O_3, reagisce con l'ossido di carbonio dando Fe_3O_4 solido e diossido di carbonio gassoso (CO_2). In uno stadio successivo Fe_3O_4 reagisce ulteriormente con l'ossido di carbonio producendo ferro elementare solido e diossido di carbonio. Scrivete l'equazione bilanciata per ciascuno stadio del processo.

H.12 L'ossidazione dell'ammoniaca presente nelle acque reflue a opera dei batteri avviene in due stadi. Nel primo stadio l'ammoniaca acquosa reagisce con ossigeno gassoso per formare acido nitroso acquoso e acqua. Nel secondo stadio l'acido nitroso reagisce ulteriormente con l'ossigeno per formare acido nitrico acquoso. Scrivete le equazioni bilanciate per i due stadi del processo.

H.13 Quando azoto e ossigeno gassosi reagiscono nel cilindro di un motore a scoppio si forma il gas ossido nitrico, NO. Una volta sfuggito nell'atmosfera insieme con gli altri gas di scarico, l'ossido nitrico reagisce con l'ossigeno producendo diossido di azoto, uno dei precursori delle piogge acide. Scrivete le due equazioni bilanciate delle reazioni che conducono alla formazione del diossido di azoto.

H.14 La reazione del trifluoruro di boro, $BF_3(g)$, con il boroidruro di sodio, $NaBH_4(s)$, si risolve nella formazione del tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4(s)$, e del diborano gassoso, $B_2H_6(g)$. Quest'ultimo reagisce con l'ossigeno dell'aria generando ossido di boro, $B_2O_3(s)$ e acqua. Scrivete le due equazioni bilanciate delle reazioni che conducono alla formazione dell'ossido di boro.

H.15 L'acido fluoridrico è adoperato per intaccare il vetro, in quanto reagisce con la silice, $SiO_2(s)$, maggior costituente del vetro. I prodotti della reazione sono il tetrafluoruro di silicio acquoso e l'acqua. Scrivete l'equazione bilanciata della reazione.

H.16 Il liquido volatile pentaborano, B_5H_9, un tempo studiato come combustibile per razzi, è noto con il nome di «drago verde» perché brucia dando una fiamma verde calda e luminosa. (a) Nei motori degli aerei, esso reagire con l'ossigeno gassoso per dare $B_2O_3(s)$ e acqua liquida. Scrivete l'equazione bilanciata della reazione. (b) Essendo altamente tossico e instabile, il pentaborano non viene più utilizzato e quello che era stato immagazzinato negli arsenali militari è stato smaltito decomponendolo, in condizioni di sicurezza, con un procedimento nel quale il pentaborano reagisce con acqua liquida per produrre idrogeno gassoso e una soluzione acquosa di acido borico, H_3BO_3. Scrivete l'equazione bilanciata della reazione di decomposizione.

H.17 Scrivete l'equazione bilanciata della combustione completa (reazione con l'ossigeno) dell'eptano liquido, C_7H_{16}, rappresentante tipico degli idrocarburi delle benzine, a diossido di carbonio e vapor d'acqua.

H.18 Scrivete l'equazione bilanciata della combustione incompleta (reazione con l'ossigeno) dell'eptano liquido, C_7H_{16}, un componente tipico degli idrocarburi nella benzina, a monossido di carbonio gassoso e vapor d'acqua.

H.19 L'aspartame, $C_{14}H_{17}N_2O_5$, è un solido adoperato come dolcificante artificiale. Scrivete l'equazione relativa alla sua combustione a diossido di carbonio gassoso, acqua liquida e azoto gassoso.

H.20 Il dimethazan, $C_{11}H_{17}N_5O_2$, è un farmaco antidepressivo solido. Scrivete l'equazione bilanciata per la combustione del farmaco a diossido di carbonio gassoso, acqua liquida e azoto gassoso.

H.21 Lo psicofarmaco metamfetamina («speed»), $C_{10}H_{15}N$, subisce nel nostro organismo una serie di reazioni il cui risultato finale è l'ossidazione della metamfetamina solida con ossigeno gassoso per formare diossido di carbonio gassoso, acqua liquida e una soluzione acquosa di urea, CH_4N_2O. Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione complessiva.

H.22 La droga nota col nome di «Ecstasy» (o MDMA), $C_{11}H_{15}NO_2$, subisce una serie di reazioni nel nostro organismo il cui risultato finale è l'ossidazione del composto solido con ossigeno gassoso per formare diossido di carbonio gassoso, acqua liquida e una soluzione acquosa di urea, CH_4N_2O. Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione complessiva.

H.23 Il tiosolfato di sodio, che sotto forma di pentaidrato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, forma i grandi cristalli bianchi del cosiddetto «iposolfito dei fotografi», o semplicemente «ipo», si può preparare facendo gorgogliare l'ossigeno attraverso una soluzione di polisolfuro di sodio, Na_2S_5, in alcol e aggiungendo poi l'acqua. Come sottoprodotto si forma anche il diossido di zolfo. Il polisolfuro di sodio si ottiene facendo agire il solfuro di idrogeno gassoso sopra una soluzione di solfuro di sodio, Na_2S, in alcol, e quest'ultimo, a sua volta, si ottiene dalla reazione del solfuro di idrogeno, H_2S gassoso, sull'idrossido di sodio solido. Scrivete le tre equazioni chimiche che mostrano come si prepara l'ipo a partire dal sol-

furo di idrogeno e dall'idrossido di sodio. Usate la notazione (alc) per indicare lo stato di soluzione alcolica.

H.24 Il primo stadio della produzione dell'acido nitrico con il processo Ostwald è la reazione tra l'ammoniaca gassosa e l'ossigeno, da cui traggono origine l'ossido nitrico gassoso, NO, e l'acqua liquida. L'ossido nitrico reagisce poi con altro ossigeno generando diossido di azoto gassoso che, disciolto nell'acqua, dà luogo ad acido nitrico e ossido nitrico. Scrivete le tre equazioni bilanciate che descrivono la produzione dell'acido nitrico.

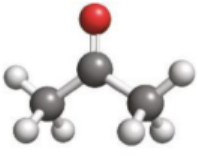
H.25 Fosforo e ossigeno reagiscono formando due diversi ossidi di fosforo. In uno di tali ossidi la composizione percentuale in massa del fosforo è 43,64%, nell'altro 56,34%. (a) Scrivete la formula empirica di entrambi gli ossidi. (b) La massa molare del primo ossido è 283,33 $g \cdot mol^{-1}$, quella del secondo 219,88 $g \cdot mol^{-1}$. Determinate la formula molecolare di entrambi e denominateli. (c) Scrivete l'equazione chimica bilanciata relativa alla formazione dell'uno e dell'altro ossido.

H.26 Uno stadio della purificazione del titanio metallico è la reazione di $FeTiO_3$ con cloro gassoso e carbonio. Bilanciate l'equazione della reazione: $FeTiO_3(s) + Cl_2(g) + C(s) \longrightarrow TiCl_4(l) + FeCl_3(s) + CO(g)$.

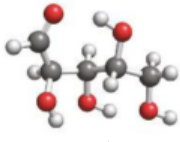


Figura I.1 Quando la soluzione gialla di K_2CrO_4 è mescolata con la soluzione incolore di $AgNO_3$, si forma un precipitato rosso di cromato d'argento, Ag_2CrO_4. (©1998 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

O In soluzione acquosa gli ioni idrogeno si trovano in forma di H_3O^+, come descritto in *Fondamenti* J.



1 Acetone, C_3H_6O



2 D-Ribosio

I Le reazioni di precipitazione

Quando si mischiano due soluzioni spesso il risultato è una nuova soluzione che contiene entrambi i soluti. In alcuni casi, però, i soluti reagiscono tra loro. Per esempio, mischiando una soluzione incolore di nitrato d'argento con una soluzione gialla di cromato di potassio si forma un solido rosso polverulento e ciò indica che si è verificata una reazione chimica (Figura I.1). presente in una soluzione acquosa.

I.1 Gli elettroliti

Una **sostanza solubile** si discioglie in misura significativa in un determinato solvente. Nel caso in cui si parli semplicemente di solubilità senza menzionare esplicitamente il solvente si intende riferirsi alla solubilità in acqua. Una **sostanza insolubile** non si discioglie in misura apprezzabile in un determinato solvente; spesso si considerano «insolubili» le sostanze che non si disciolgono in misura superiore a circa 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. A meno che non sia specificato altrimenti, quando useremo il termine *insolubile* intenderemo «insolubile in acqua». Per esempio, il carbonato di calcio, $CaCO_3$, che costituisce il calcare e la calce, si discioglie dando una soluzione che non contiene più di 0,01 $g \cdot L^{-1}$ (corrispondenti a 1×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$), e lo consideriamo insolubile. L'insolubilità ha importanza per l'ambiente: colline di calcare ed edifici in pietra non vengono cancellati dalla pioggia.

Il soluto può presentarsi sotto forma di ioni o di molecole, cosa che si può stabilire notando se la soluzione conduce o meno l'elettricità. Poiché la corrente elettrica è un flusso di cariche, soltanto le soluzioni che contengano ioni possono condurre l'elettricità. Nell'acqua pura sussiste una concentrazione di ioni talmente esigua (circa 10^{-7} $mol \cdot L^{-1}$) da non renderla in grado, di per sé, di condurre l'elettricità.

Un **elettrolita** è una sostanza che in soluzione è presente in forma ionica. I solidi ionici solubili in acqua sono elettroliti perché i loro ioni in acqua acquistano libertà di movimento e si separano (Figura I.2). Il termine **soluzione elettrolitica** è utilizzato comunemente per sottolineare che il mezzo è in effetti una soluzione. Alcuni composti, come gli acidi, formano ioni quando si disciolgono e quindi producono una soluzione elettrolitica anche se non sono presenti ioni prima della dissoluzione. Per esempio, il cloruro di idrogeno è un gas formato da molecole HCl, ma quando si discioglie in acqua reagisce con essa per formare acido cloridrico, e la soluzione contiene ioni idrogeno H^+ e ioni cloruro Cl^-.

Un **non elettrolita** è una sostanza che non conduce elettricità, nemmeno se in soluzione. Una **soluzione non elettrolitica**, dato che in essa non sono presenti ioni, non conduce l'elettricità. Sono soluzioni non elettrolitiche quelle acquose dell'acetone (**1**) e dello zucchero ribosio (**2**). Fatta eccezione per gli

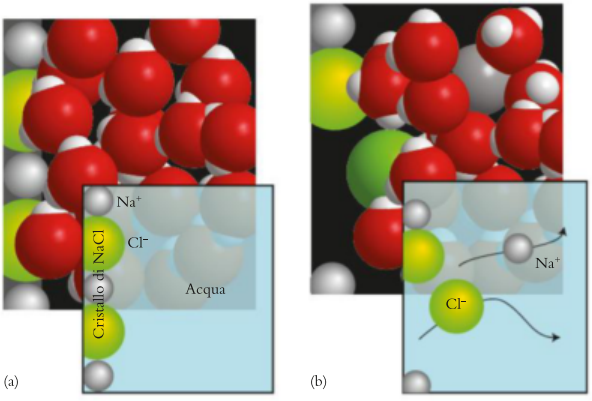


Figura I.2 Il cloruro di sodio è costituito da ioni sodio e ioni cloruro. Quando il composto viene in contatto con l'acqua (a sinistra), le molecole di quest'ultima separano gli ioni, che si disperdono in tutto il solvente (a destra). La soluzione è costituita da acqua, ioni sodio e ioni cloruro, e non sono presenti molecole NaCl. (Negli inserti le molecole d'acqua sono rappresentate dallo sfondo azzurro.) Animazione I.2

acidi, molti composti organici che si disciolgono in acqua formano soluzioni non elettrolitiche. Se fossimo in grado di distinguere in una soluzione non elettrolitica le singole molecole, vedremmo le molecole del soluto intatte disperse tra quelle del solvente (Figura I.3).

Gli **elettroliti forti** danno soluzioni nelle quali il soluto è presente quasi del tutto in forma ionica. Sono elettroliti forti gli acidi forti, le basi forti, che descriveremo in maggior dettaglio nei *Fondamenti* J, e i composti ionici solubili. Il cloruro di idrogeno è un elettrolita forte, analogamente lo sono l'idrossido di sodio e il cloruro di sodio. Gli **elettroliti deboli** forniscono soluzioni in cui il soluto è ionizzato in misura incompleta; in altri termini la maggior parte delle molecole rimane intatta. L'acido acetico è un elettrolita debole, e nelle soluzioni acquose di concentrazione ordinaria solo una piccola frazione delle molecole CH_3COOH si separa in ioni idrogeno, H^+, e ioni acetato, $CH_3CO_2^-$. Un modo per distinguere gli elettroliti forti da quelli deboli consiste nel misurarne la conduttività elettrica: a parità di concentrazione molare del soluto l'elettrolita forte risulta miglior conduttore (Figura I.4).

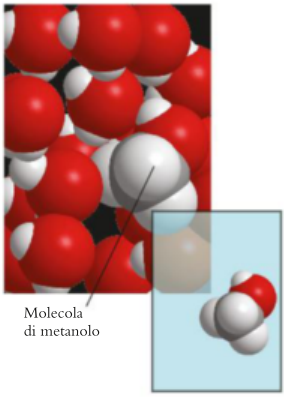


Figura I.3 In una soluzione non elettrolitica il soluto conserva la forma molecolare e non si separa in ioni. Il metanolo, CH_3OH, è un non elettrolita e quando lo si discioglie nell'acqua, vi figura allo stato di molecole intatte. L'inserto mostra una singola molecola di metanolo.

Autoesame I.1A Identificate ognuna delle seguenti sostanze come elettrolita o non elettrolita e prevedete quale condurrà l'elettricità una volta disciolta nell'acqua: (a) NaOH; (b) Br_2.

[*Risposta*: (a) Composto ionico, quindi elettrolita forte, conduce elettricità; (b) composto molecolare non acido, quindi non elettrolita, non conduce elettricità]

Autoesame I.1B Identificate ognuna delle seguenti sostanze come elettrolita o non elettrolita e prevedete quale condurrà l'elettricità una volta disciolta nell'acqua: (a) etanolo, $CH_3CH_2OH(aq)$; (b) $Pb(NO_3)_2(aq)$.

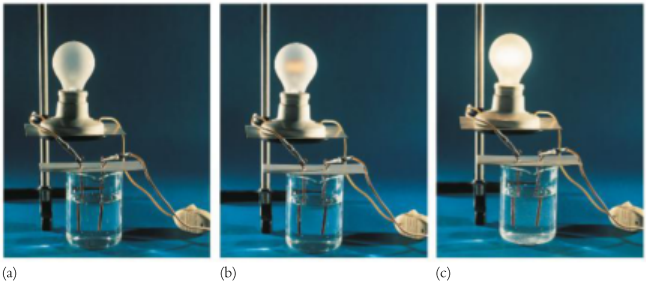


Figura I.4 (a) L'acqua pura è un conduttore scadentissimo, come prova la lampadina non accesa nel circuito di sinistra. (b) Se, invece, sono presenti ioni, come avviene nella soluzione di un elettrolita debole della foto al centro, la capacità della soluzione di condurre è bassa e la lampadina è debolmente illuminata. Questa capacità diviene significativa se il soluto è un elettrolita forte (c), anche nel caso in cui la concentrazione del soluto sia la stessa del caso precedente. (©1970 George Resch–Fundamental Photographs.) VideoLab I.4

In una soluzione acquosa elettrolitica forte il soluto è presente in forma di ioni in grado di condurre elettricità attraverso la soluzione. In una soluzione non elettrolitica il soluto è presente in forma di molecole. Soltanto una piccola frazione di molecole del soluto è presente in forma ionica nelle soluzioni elettrolitiche deboli.

I.2 I precipitati

Vediamo che cosa succede versando una soluzione di cloruro di sodio (elettrolita forte) in una di nitrato d'argento (altro elettrolita forte). La prima soluzione contiene cationi Na^+ e anioni Cl^-, e analogamente quella di $AgNO_3$ contiene cationi Ag^+ e anioni NO_3^-. Mescolando queste due soluzioni acquose si osserva immediatamente un **precipitato** bianco (cloruro di argento, AgCl), deposito solido finemente suddiviso, nebuliforme. La soluzione incolore che sovrasta il precipitato del nostro esempio contiene cationi Na^+ e anioni NO_3^- disciolti, i quali rimangono tali perché il nitrato di sodio, $NaNO_3$, è solubile nell'acqua.

Nelle **reazioni di precipitazione** si forma un prodotto solido insolubile nel momento in cui si mescolano due soluzioni elettrolitiche. Quando nell'acqua si forma una sostanza insolubile, essa precipita immediatamente. Nell'equazione chimica della precipitazione useremo (aq) per indicare le sostanze disciolte nell'acqua e (s) per indicare quelle precipitate:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Ha luogo una reazione di precipitazione nel momento in cui si mescolano due elettroliti forti che reagiscono formando un solido insolubile.

I.3 Equazioni ioniche ed equazioni ioniche nette

L'**equazione ionica completa** di una reazione di precipitazione mostra tutte le specie ioniche come effettivamente esistono in soluzione; poiché i composti ionici disciolti esistono in forma di ioni acquosi separati, tali ioni vengono scritti come specie a sé stanti. Per esempio, l'equazione ionica completa relativa alla precipitazione del cloruro di argento illustrata nella Figura I.5 sarà

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

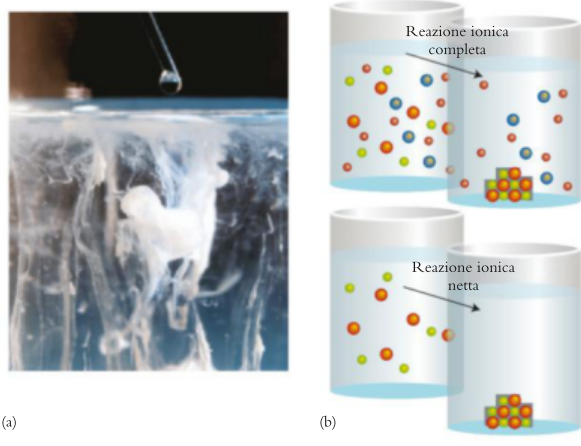


Figura I.5 (a) Aggiungendo una soluzione di cloruro di sodio a una di nitrato d'argento precipita immediatamente cloruro d'argento. (b) Se si immagina di escludere gli ioni spettatori dalla reazione ionica completa (in alto), si può concentrare l'attenzione sul processo essenziale, la reazione ionica netta o risultante (in basso). [Parte (a): ©1995 Richard Megna-Fundamental Photographs.] Animazione I.5

Il fatto che gli ioni Na^+ e NO_3^- compaiano in entrambi i membri dell'equazione, quindi sia come reagenti sia come prodotti, indica che essi non hanno alcun ruolo nella reazione; sono **ioni spettatori**, presenti alla trasformazione ma che emergono immutati, come spettatori, appunto, di un evento. Ciò permette di eliderli ai due lati della freccia di reazione dell'equazione ionica:

$$Ag^+(aq) + \cancel{NO_3^-(aq)} + \cancel{Na^+(aq)} + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + \cancel{Na^+(aq)} + \cancel{NO_3^-(aq)}$$

Cancellati gli ioni spettatori, rimane l'**equazione ionica netta**, cioè l'equazione chimica che mostra solo la trasformazione netta svoltasi nella reazione:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

L'equazione ionica netta mostra che gli ioni Ag^+ si combinano con quelli Cl^- precipitando sotto forma di cloruro d'argento solido, AgCl (vedi Figura I.5).

ESEMPIO I.1 **La formulazione dell'equazione ionica netta**

State lavorando alla purificazione dell'acqua e avete bisogno di conoscere quanto bario è presente in un campione d'acqua. Potete isolare gli ioni bario (Ba^{2+}) facendoli reagire con un'altra sostanza per formare un precipitato. Quando una soluzione concentrata di iodato di ammonio, $NH_4IO_3(aq)$, viene aggiunta a una soluzione acquosa di nitrato di bario, $Ba(NO_3)_2(aq)$, si forma iodato di bario, $Ba(IO_3)_2(aq)$, insolubile. L'equazione chimica della reazione di precipitazione è

$$Ba(NO_3)_2(aq) + 2\ NH_4IO_3(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\ NH_4NO_3(aq)$$

Scrivete l'equazione ionica netta della reazione.

STRATEGIA Innanzitutto scriviamo e bilanciamo l'equazione ionica completa, indicando tutti gli ioni disciolti come effettivamente esistono in soluzione, quali ioni carichi e distinti. I solidi insolubili verranno descritti come composti completi. In secondo luogo cancelliamo gli ioni spettatori, cioè quelli rimasti in soluzione a entrambi i lati della freccia.

RISOLUZIONE

L'equazione ionica completa, con tutti gli ioni disciolti, inclusi gli ioni spettatori, è

$$Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

Si cancellano gli ioni spettatori, NH_4^+ e NO_3^-

$$Ba^{2+}(aq) + \cancel{2\ NO_3^-(aq)} + \cancel{2\ NH_4^+(aq)} + 2\ IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + \cancel{2\ NH_4^+(aq)} + \cancel{2\ NO_3^-(aq)}$$

e si ottiene l'equazione ionica netta

$$Ba^{2+}(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s)$$

Autoesame I.2A Scrivete l'equazione ionica netta della reazione nella quale le soluzioni acquose di nitrato d'argento incolore e di cromato di sodio giallo reagiscono dando un precipitato di cromato d'argento rosso.

[*Risposta*: $2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$]

Autoesame I.2B Lo ione mercurio(I), Hg_2^{2+}, è costituito da due ioni Hg^+ congiunti. Scrivete l'equazione ionica netta della reazione nella quale le soluzioni incolori acquose di nitrato di mercurio(I), $Hg_2(NO_3)_2$ e di fosfato di potassio, K_3PO_4, reagiscono dando un precipitato bianco di fosfato di mercurio(I).

Esercizi correlati I.5, I.6, I.15, I.16

L'equazione ionica completa esprime una reazione in funzione degli ioni presenti in soluzione; l'equazione ionica netta è quanto rimane dopo la cancellazione degli ioni spettatori.

I.4 Mettiamo all'opera la precipitazione

Una delle numerose applicazioni delle reazioni di precipitazione è rappresentata dalla preparazione dei composti e in tal caso la strategia è di preparare due soluzioni che, all'atto del mescolamento, formino un precipitato del composto insolubile desiderato. A questo punto si potrà separare il composto insolubile dalla miscela di reazione filtrando. Un'altra applicazione è costituita dall'analisi chimica. Nell'**analisi qualitativa**, cioè nella determinazione delle sostanze che compongono un certo campione, la formazione dei precipitati serve a confermare l'identità di determinati ioni. Nell'**analisi quantitativa** lo scopo è di determinare la quantità delle singole sostanze o degli elementi presenti. In particolare, nel caso dell'**analisi gravimetrica**, la quantità di sostanza presente è stabilita mediante misure di massa. In tale applicazione si precipita un composto insolubile, si filtra e si pesa il precipitato e dalla massa si deduce con il calcolo la quantità di sostanza presente in una delle soluzioni originarie (Figura I.6).

L'impiego dei precipitati nell'analisi qualitativa è illustrato più dettagliatamente nel Capitolo 6J.

La Tabella I.1 riassume l'andamento della solubilità dei comuni composti ionici nell'acqua. Si noti che tutti i nitrati e tutti i comuni composti dei metalli del gruppo 1 sono solubili; se ne ricavano, perciò, utili soluzioni di partenza per le reazioni di precipitazione. Si può usare qualsiasi ione spettatore, posto che rimanga, appunto, in soluzione e non dia luogo ad altre reazioni. Per fare un esempio, la Tabella I.1 mostra che lo ioduro di mercurio(I), Hg_2I_2, è insolubile. Lo si forma come precipitato mescolando soluzioni di ioni Hg_2^{2+} e ioni I^-:

Troverete un esempio dell'impiego di questa tecnica in *Fondamenti* L.

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow Hg_2I_2(s)$$

Poiché gli ioni spettatori non sono mostrati, si avrà sempre la stessa equazione ionica netta quando si mescolerà un composto solubile di mercurio(I) con un qualsiasi ioduro anch'esso solubile.



Tabella I.1
Regole relative alla solubilità dei composti inorganici

Composti solubili	Composti insolubili
Composti degli elementi del gruppo 1	Carbonati (CO_3^{2-}), cromati (CrO_4^{2-}), ossalati ($C_2O_4^{2-}$) e fosfati (PO_4^{3-}), **eccettuati** quelli degli elementi del gruppo 1 e di NH_4^+
Composti dell'ammonio (NH_4^+)	Solfuri (S^{2-}), **eccettuati** quelli degli elementi del gruppo 1 e 2, nonché di NH_4^+‡
Cloruri (Cl^-), bromuri (Br^-) e ioduri (I^-), **eccettuati** quelli di Ag^{++}, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}*	Idrossidi (OH^-) e ossidi (O^{2-}), **eccettuati** quelli degli elementi del gruppo 1 e 2 sotto al periodo 2§
Nitrati (NO_3^-), acetati ($CH_3CO_2^-$), clorati (ClO_3^-) e perclorati (ClO_4^-)	
Solfati (SO_4^{2-}), **eccettuati** quelli di Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} e Ag^{+}†	

* $PbCl_2$ è leggermente solubile.
† $AgSO_4$ è leggermente solubile.
‡ I solfuri degli elementi del gruppo 2 reagiscono con acqua per formare l'idrossido corrispondente e H_2S.
§ $Ca(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$ sono leggermente solubili; $Mg(OH)_2$ è scarsamente solubile.

Figura I.6 Una fase dell'analisi gravimetrica. Per determinare la quantità di un particolare ione presente in soluzione, lo si fa precipitare come sale e si filtra il precipitato. La carta da filtro, che ha una massa nota, viene essiccata e pesata, consentendo di determinare la massa del precipitato. (Richard Megna-Fundamental Photographs.)

ESEMPIO 1.2 **Prevediamo il risultato di una reazione di precipitazione**

Se si intende utilizzare una reazione di precipitazione per produrre un nuovo composto, di deve essere in grado di prevedere quali saranno i prodotti della reazione e di decidere se uno di essi precipiterà come solido insolubile. Si preveda il precipitato che potrebbe formarsi, se ve n'è uno, mescolando le soluzioni acquose di fosfato di sodio e di nitrato di piombo(II). Si formuli l'equazione ionica netta della reazione.

STRATEGIA Vediamo quali ioni sarebbero presenti nelle soluzioni mescolate insieme e consideriamo tutte le combinazioni possibili. Serviamoci delle regole di solubilità descritte dalla Tabella I.1 per decidere quale combinazione corrisponde a un composto insolubile e scriviamo l'equazione ionica netta pertinente.

RISOLUZIONE

La soluzione ottenuta dopo il mescolamento contiene ioni Na^+, PO_4^{3-}, Pb^{2+} e NO_3^-. Sono solubili tutti i nitrati e tutti i composti dei metalli del gruppo 1, mentre i fosfati degli altri elementi sono generalmente insolubili.

Di conseguenza, possiamo prevedere che gli ioni Pb^{2+} e PO_4^{3-} debbano formare un composto insolubile, perciò dovrebbe precipitare il fosfato di piombo(II), $Pb_3(PO_4)_2$.

Ora scriviamo l'equazione ionica netta. Gli ioni Na^+ e NO_3^- non figurano in quanto ioni spettatori.

$$3\ Pb^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2(s)$$

Autoesame I.3A Prevedete l'identità del precipitato che eventualmente si formi mescolando le soluzioni di solfuro di ammonio e di solfato di rame(II), e scrivete l'equazione ionica netta della reazione.

[*Risposta*: Solfuro di rame(II); $Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s)$]

Autoesame I.3B Suggerite due soluzioni che si possano mescolare per ottenere il solfato di stronzio e formulate l'equazione ionica netta della reazione.

Esercizi correlati I.11-I.14

I criteri di solubilità della Tabella I.1 servono a prevedere il risultato delle reazioni di precipitazione.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* I?

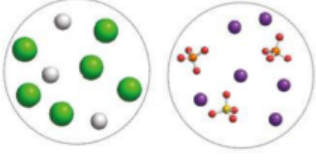
Avete imparato che, in una reazione di precipitazione, si forma un precipitato di un solido insolubile quando vengono mescolate due soluzioni. Avete anche appreso la differenza tra elettroliti e non elettroliti e avete visto in che modo si scrive un'equazione ionica netta per una reazione.

Quali abilità avete acquisito?

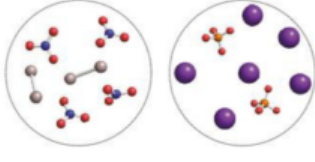
- ☐ **1.** Identificare le sostanze come elettroliti o non elettroliti in base alla formula dei soluti (Autoesame I.1).
- ☐ **2.** Costruire equazioni ioniche complete e nette delle reazioni che coinvolgono specie ioniche (Esempio I.1).
- ☐ **3.** Applicare i criteri di solubilità per scegliere appropriatamente le soluzioni che, una volta mescolate, forniscano il precipitato desiderato (Paragrafo I.4).
- ☐ **4.** Identificare qualsiasi precipitato che si possa formare mescolando due soluzioni date (Esempio I.2).

FONDAMENTI I Esercizi

I.1 La soluzione rappresentata a sinistra contiene $CaCl_2(aq)$ 0,50 M e quella a destra $Na_2SO_4(aq)$ 0,50 M. Supponete di mescolare il contenuto delle due soluzioni. Fate un disegno dei prodotti risultanti.



I.2 La soluzione rappresentata a sinistra contiene $Hg_2(NO_3)_2(aq)$ 0,50 M e quella a destra $K_3PO_4(aq)$ 0,50 M. Supponete di mescolare il contenuto delle due soluzioni. Fate un disegno dei prodotti risultanti.



I.3 Classificate ognuna delle sostanze seguenti come elettrolita forte, elettrolito debole o non elettrolita:
(a) CH_3OH; (b) $BaCl_2$; (c) KF.

I.4 Classificate ognuna delle sostanze seguenti come elettrolita forte, elettrolita debole o non elettrolita:
(a) H_2SO_4; (b) KOH; (c) $CH_3CH_2CH_2COOH$.

I.5 Formulate l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta bilanciate corrispondenti a ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $BaBr_2(aq) + Li_3PO_4(aq) \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2(s) + LiBr(aq)$
(b) $NH_4Cl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq) + Hg_2Cl_2(s)$
(c) $Co(NO_3)_3(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Co(OH)_3(s) + Ca(NO_3)_2(aq)$

I.6 Formulate l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta bilanciate corrispondenti a ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $MgBr_2(aq) + Na_3PO_4(aq) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + NaBr(aq)$
(b) $CsI(aq) + Hg_2(HSO_3)_2(aq) \longrightarrow Hg_2I_2(s) + CsHSO_3(aq)$
(c) $K_2C_2O_4(aq) + Co(NO_3)_3(aq) \longrightarrow Co_2(C_2O_4)_3(s) + KNO_3(aq)$

I.7 In base ai dati della Tabella I.1 classificate ciascuno dei seguenti composti ionici come solubile o insolubile nell'acqua: (a) fosfato di potassio, K_3PO_4; (b) cloruro di piombo(II), $PbCl_2$; (c) solfuro di cadmio, CdS; (d) solfato di bario, $BaSO_4$.

I.8 In base ai dati della Tabella I.1 classificate ciascuno dei seguenti composti ionici come solubile o insolubile nell'acqua: (a) nitrato di cadmio, $Cd(NO_3)_2$; (b) acetato di rame(II), $Cu(CH_3CO_2)_2$; (c) idrossido di cobalto(III), $Co(OH)_3$; (d) bromuro d'argento, AgBr.

I.9 Quali sono le specie principali di soluto presenti nella soluzione acquosa di (a) NaI; (b) Ag_2CO_3; (c) $(NH_4)_3PO_4$; (d) $FeSO_4$?

I.10 Quali sono le specie principali di soluto presenti nella soluzione acquosa di (a) $CoCO_3$; (b) $LiNO_3$; (c) K_2CrO_4; (d) Hg_2Cl_2?

I.11 (a) Mescolando le soluzioni acquose di solfato di ferro(III) e di idrossido di sodio, si è formato un precipitato; scrivetene la formula. (b) Mescolando le soluzioni di nitrato d'argento, $AgNO_3$, e carbonato di potassio si forma un precipitato? In caso affermativo, scrivete la formula del precipitato. (c) Mescolando le soluzioni di nitrato di piombo(II) e di acetato di sodio, si formerà un precipitato? In caso affermativo, scrivetene la formula.

I.12 (a) Si sono messi nell'acqua nitrato di calcio solido e carbonato di sodio solido, e si mescola. Che cosa si osserva? Nel caso in cui si formi un precipitato, scrivetene la formula. (b) Si sono mescolati insieme solfato di nichel(II) solido e cloruro di rame(II) solido, versando il tutto nell'acqua. Ci si attende la formazione di un precipitato? In caso affermativo, scrivetene la formula. (c) Si mescolano le soluzioni acquose di fosfato di sodio e di cloruro di bario. Che cosa si osserva? Se è presente un precipitato, scrivetene la formula.

I.13 Mescolando la soluzione del becher 1 con quella del becher 2 si forma un precipitato. Servendovi della tabella seguente formulate l'equazione ionica netta atta a descrivere la formazione del precipitato e poi identificate gli ioni spettatori.

Becher 1	Becher 2
(a) $FeCl_2(aq)$	$Na_2S(aq)$
(b) $Pb(NO_3)_2(aq)$	$KI(aq)$
(c) $Ca(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$
(d) $Na_2CrO_4(aq)$	$Pb(NO_3)_2(aq)$
(e) $Hg_2(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$

I.14 Si mescola il contenuto del becher 1 con quello del becher 2. Se ha luogo una reazione scrivete l'equazione ionica netta e individuate gli ioni spettatori.

Becher 1	Becher 2
(a) $K_2SO_4(aq)$	$AgNO_3(aq)$
(b) $H_3PO_4(aq)$	$SrBr_2(aq)$
(c) $Na_2S(aq)$	$NH_4NO_3(aq)$
(d) $CdSO_4(aq)$	$(NH_4)_2CO_3(aq)$
(e) $H_2SO_4(aq)$	$Hg_2Cl_2(aq)$

I.15 Ognuna delle seguenti cinque operazioni dà luogo alla formazione di un precipitato. Formulate caso per caso le equazioni chimiche che descrivono la formazione del precipitato: l'equazione complessiva, l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta. Individuate gli ioni spettatori.
(a) Si mescola $(NH_4)_2CrO_4(aq)$ con $BaCl_2(aq)$.
(b) Si mescola $CuSO_4(aq)$ con $Na_2S(aq)$.
(c) Si mescola $FeCl_2(aq)$ con $(NH_4)_3PO_4(aq)$.
(d) Si mescola ossalato di potassio, $K_2C_2O_4(aq)$ con $Ca(NO_3)_2(aq)$.
(e) Si mescola $NiSO_4(aq)$ con $Ba(NO_3)_2(aq)$.

I.16 Ognuna delle seguenti cinque operazioni dà luogo alla formazione di un precipitato. Formulate caso per caso le equazioni chimiche che descrivono la formazione del precipitato: l'equazione complessiva, l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta. Individuate gli ioni spettatori.
(a) Si mescola $AgNO_3(aq)$ con $Na_2PO_4(aq)$.
(b) Si mescola $Hg(NO_3)_2(aq)$ con $NH_4I(aq)$.
(c) Si mescola $BaCl_2(aq)$ con $Na_2SO_4(aq)$.
(d) Si mescola $K_2S(aq)$ con $Bi(NO_3)_3(aq)$.
(e) Si mescola acetato di bario, $Ba(CH_3CO_2)_2(aq)$, con $Li_2CO_3(aq)$.

I.17 Per ognuna delle reazioni sottoindicate suggerite due composti ionici solubili che, mescolati in acqua, forniscano l'equazione ionica netta riportata:
(a) $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$
(b) $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$, la reazione responsabile della formazione delle colline di calcite e degli aculei dei ricci di mare;
(c) $Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CdS(s)$, sostanza gialla usata per colorare i vetri.

I.18 Per ognuna delle reazioni sotto indicate suggerite due composti ionici solubili che, mescolati nell'acqua, forniscano l'equazione ionica netta riportata:
(a) $2\,Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s)$
(b) $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2\,(s)$, la sospensione che costituisce il latte di magnesia;
(c) $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$, gesso, un componente del calcestruzzo.

I.19 Come applichereste le regole di solubilità riportate nella Tabella I.1 per separare le seguenti coppie ioniche? In ciascun caso indicate i reagenti che utilizzereste e scrivete l'equazione ionica netta per la reazione di precipita-

zione. (a) Ioni piombo(II) e ioni rame(II); (b) ioni ammonio e ioni magnesio.

I.20 Come applichereste le regole di solubilità riportate nella Tabella I.1 per separare le seguenti coppie ioniche? In ciascun caso indicate i reagenti che utilizzereste e scrivete l'equazione ionica netta per la reazione di precipitazione. (a) Ioni cesio e zinco; (b) ioni nichel(II) e ioni bario.

I.21 Scrivete l'equazione ionica netta relativa alla formazione di ognuno dei seguenti composti insolubili in soluzione acquosa: (a) solfato d'argento, Ag_2SO_4; (b) solfuro di mercurio(II), HgS, adoperato come elettrolita in alcune batterie primarie; (c) fosfato di calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, componente delle ossa e dei denti. (d) Individuate due composti ionici che, mescolati insieme nella stessa soluzione, formino ciascuno dei composti insolubili delle parti (a), (b) e (c). Individuate gli ioni spettatori.

I.22 Scrivete l'equazione ionica netta relativa alla formazione di ognuno dei seguenti composti insolubili in soluzione acquosa: (a) cromato di piombo(II), $PbCrO_4$, pigmento giallo usato per secoli nella pittura a olio; (b) fosfato di alluminio, $AlPO_4$, utilizzato nei cementi e come antiacido; (c) idrossido di ferro(II), $Fe(OH)_2$. (d) Individuate due composti ionici che, mescolati insieme nella stessa soluzione, formino ciascuno dei composti insolubili dei quesiti (a), (b) e (c). Individuate gli ioni spettatori.

I.23 Vi si chiede di analizzare una soluzione per la presenza degli ioni Ag^+, Ca^{2+} e Zn^{2+}. Aggiungete acido cloridrico e si forma un precipitato bianco. Lo filtrate e aggiungete alla soluzione residua acido solforico: non sembra accadere nulla. Ora aggiungete solfuro di idrogeno, e si forma un precipitato nero. Quali ioni risultano presenti nella soluzione?

I.24 Vi si chiede di analizzare una soluzione per la presenza degli ioni Ag^+, Ca^{2+} e Hg^{2+}. Aggiungendo acido cloridrico non accade nulla, ma aggiungendo acido solforico si forma un precipitato bianco. Separate il solido filtrando e aggiungete alla soluzione solfuro di idrogeno: si forma un precipitato nero. Quali ioni risultano presenti nella soluzione?

I.25 Supponete di aggiungere 40,0 mL di NaOH(aq) 0,100 M a 10,0 mL di $Cu(NO_3)_2$(aq) 0,200 M. (a) Scrivete l'equazione chimica della precipitazione, l'equazione ionica completa e quella netta. (b) Quale sarà la molarità degli ioni Na^+ nella soluzione finale?

I.26 Supponete di aggiungere 2,50 g di $(NH_4)_3PO_4$ solido a 50,0 mL di $CaCl_2$(aq) 0,125 M. (a) Scrivete l'equazione chimica della precipitazione e l'equazione ionica netta. (b) Quale sarà la molarità dei singoli ioni spettatori a reazione completata? Supponete che il volume finale sia 70,0 mL.

J Acidi e basi

Una volta i chimici chiamavano *acidi* le sostanze dotate di sapore agro. L'aceto, per esempio, contiene acido acetico, CH_3COOH. Le soluzioni acquose delle sostanze che essi chiamavano *basi* o **alcali** si riconoscevano al tatto per la sensazione saponosa. Per fortuna esistono modi meno rischiosi di riconoscere gli acidi e le basi. Per esempio, queste sostanze sono capaci di modificare il colore di alcune sostanze dette indicatori (Figura J.1). Uno degli indicatori meglio conosciuti è il tornasole, un colorante di origine vegetale tratto da un lichene. Le soluzioni acquose degli acidi fanno virare il tornasole al rosso; quelle della basi lo fanno virare al blu. Lo strumento elettronico detto «piaccametro» (*misuratore di pH*) fornisce il modo di riconoscere il carattere acido o basico delle soluzioni:

- un pH *inferiore* a 7 (pH < 7) denota una **soluzione acida**,
- un pH *superiore* a 7 (pH > 7) denota una **soluzione basica**.

La scala del pH è illustrata più dettagliatamente nel Capitolo 6B.



Figura J.1 Si può mostrare il grado di acidità di vari prodotti per uso domestico aggiungendovi un indicatore (in questo caso un estratto di cavolo rosso) e notando il colore risultante. Il rosso indica soluzione acida, il blu soluzione basica. Da sinistra a destra i prodotti sono: succo gastrico, succo di limone, acqua del rubinetto, detergente e liscivia. Si noti che la liscivia è una base abbastanza forte da distruggere il colorante, sicché, invece dell'atteso colore blu, si osserva un colore giallo. (Andrew Lambert Photography/Science Source.)

J.1 Gli acidi e le basi in soluzione acquosa

Prima che prendessero forma definizioni precise i chimici dibatterono a lungo sui concetti di acido e di base. Tra le prime definizioni utili vi fu quella proposta dal chimico svedese Svante Arrhenius intorno al 1884. Egli definì «acido» un composto che contiene idrogeno e reagisce con l'acqua generando ioni idrogeno, e «base» un composto che in acqua produce ioni ossidrile. Sostanze che corrispondono a queste definizioni sono chiamate **acidi e basi di Arrhenius**. Per esempio, HCl è un acido di Arrhenius, perché, disciolto nell'acqua, libera uno ione idrogeno, H^+ (un protone); CH_4 non lo è, perché non libera ioni idrogeno al contatto con l'acqua. L'idrossido di sodio è una base di Arrhenius, perché all'atto della sua dissoluzione in acqua si formano ioni ossidrile, OH^-; l'ammoniaca è una base di Arrhenius, perché reagendo con l'acqua produce ioni OH^-:

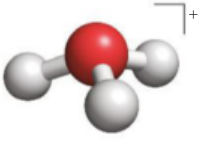
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (\mathbf{A})$$

Il sodio metallico, che pure al contatto con l'acqua dà luogo alla produzione di ioni OH^-, non va classificato come base di Arrhenius, perché è un elemento e non un composto come esige la definizione.

La difficoltà, con la definizione di Arrhenius, è che risulta circoscritta a un unico solvente, l'acqua. Studiando i solventi non acquosi, per esempio l'ammoniaca, i chimici scoprirono che un certo numero di sostanze manifestavano lo stesso tipo di comportamento acido-base. Un passo avanti fondamentale verso la comprensione di ciò che realmente significhino acido e base fu fatto nel 1923, quando due chimici che lavoravano l'uno indipendentemente dall'altro, Johannes Brønsted in Danimarca e Thomas Lowry in Inghilterra, pervennero al medesimo concetto. La loro intuizione consistette nel rendersi conto che il processo fondamentalmente responsabile delle proprietà acide e basiche è il trasferimento di un protone (uno ione idrogeno) da una sostanza a un'altra. La **definizione di Brønsted-Lowry** di acidi e basi è la seguente:

- un **acido** è un donatore di protoni;
- una **base** è un accettore di protoni.

Chiamiamo tali sostanze «acidi e basi di Brønsted» o semplicemente «acidi e basi», giacché la definizione di Brønsted-Lowry è quella oggi comunemente accettata e che utilizzeremo per tutto il testo.

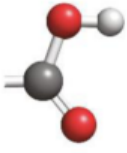


1 Ione idronio, H_3O^+

Quando si discioglie in acqua, una molecola di acido cede uno ione idrogeno, H^+, a una delle molecole di acqua e dà vita a uno **ione idronio**, H_3O^+ (**1**). Quando, per esempio, si discioglie in acqua HCl, si libera uno ione idrogeno che passa all'acqua, e la soluzione risultante è costituita da ioni idronio e da ioni cloruro:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Si noti che l'H_2O, accettando lo ione idrogeno a formare H_3O^+, si comporta da base di Brønsted.



2 Gruppo carbossile, —COOH

Come si possono identificare gli acidi in base alle loro formule? Un acido di Brønsted contiene un **atomo di idrogeno acido**, cioè un atomo di idrogeni suscettibile di essere ceduto in forma di protone. Negli acidi inorganici lo si scrive spesso come primo elemento della formula molecolare. Per esempio, il cloruro di idrogeno, HCl, e l'acido nitrico, HNO_3, sono acidi di Brønsted. Le molecole di entrambi i composti comprendono atomi di idrogeno cedibili in forma di protoni ad altre sostanze. Per quanto concerne gli acidi organici, invece, l'atomo di idrogeno acido è scritto alla fine, come parte del gruppo carbossile, −COOH (**2**). Il gruppo carbossile, −COOH, è scritto eplicitamente, e ciò rende più semplice ricordare che l'atomo di idrogeno presente in questo gruppo è quello acido. L'acido acetico, CH_3COOH, libera *un solo* ione idrogeno (quello che fa parte del gruppo carbossile) che viene ceduto all'acqua o ad altre basi di Brønsted presenti in soluzione. Quando un gruppo carbossile cede un protone, diventa un anione carbossilato. Nel caso dell'acido acetico, l'anione che si forma è lo ione acetato, $CH_3CO_2^-$. Il metano, CH_4, e l'ammoniaca, NH_3, non sono acidi di Brønsted perché, nonostante contengano idrogeno, di norma non donano protoni ad altre sostanze.

Al pari di HCl e di HNO_3 l'acido acetico è un **acido monoprotico**, cioè in grado di cedere un solo protone da ciascuna molecola. L'acido solforico, H_2SO_4, può cedere entrambi i suoi atomi di idrogeno come ioni, anche se il primo molto più facilmente dell'altro, e quindi è un esempio di **acido poliprotico**, atto cioè a donare più di uno ione idrogeno da ciascuna molecola.

Potete allora impiegare queste linee guida per riconoscere dalla formula che HCl, H_2CO_3 (acido carbonico), H_2SO_4 (acido solforico), e HSO_4^- (ione idrogeno solfato) sono acidi in acqua, mentre non lo sono CH_4, NH_3 (ammoniaca) e $CH_3CO_2^-$ (lo ione acetato). I comuni ossiacidi, cioè gli acidi contenenti ossigeno, sono stati presentati nei *Fondamenti* D ed elencati nella Tabella D.1.

Gli ioni ossidrile sono basi, in quanto accettano protoni dagli acidi formando molecole di acqua:

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq)$$

L'ammoniaca è una base perché, come si deduce dall'Equazione A, accetta protoni dall'acqua e forma ioni NH_4^+. Si noti che in tale reazione l'acqua agisce da acido di Brønsted in quanto dona uno ione idrogeno.

È utile sapere che... secondo la definizione di Arrhenius, l'idrossido di sodio è una base; secondo la definizione di Brønsted, invece, l'idrossido di sodio *libera* semplicemente la base OH^-. I chimici finiscono frequentemente per usare la definizione di Arrhenius.

Autoesame J.1A Quali dei composti seguenti sono acidi o basi di Brønsted in acqua? (a) HNO_3; (b) C_6H_6; (c) KOH; (d) C_3H_5COOH.
[*Risposta*: (a) e (d) sono acidi; (b) non è né acido né base; (c) *libera* la base OH^-]

Autoesame J.1B Quali dei composti seguenti sono acidi o basi di Brønsted in acqua? (a) KCl; (b) HClO; (c) HF; (d) $Ca(OH)_2$.

Gli acidi sono molecole o ioni che cedono protoni. Le basi sono molecole o ioni che accettano protoni.

J.2 Acidi e basi forti e deboli

Abbiamo visto nel Paragrafo I.1 che gli elettroliti si classificano in forti e deboli a seconda della misura nella quale sono presenti in soluzione in forma di ioni. Gli acidi e le basi vengono classificati in maniera simile, cioè a seconda del loro grado di **deprotonazione, la** cessione di un protone (per gli acidi), o di **protonazione**, acquisto di un protone (per le basi).

In soluzione un **acido forte** è completamente deprotonato.
In soluzione un **acido debole** è deprotonato in modo incompleto.
In soluzione una **base forte** è completamente protonata.
In soluzione una **base debole** è protonata in modo incompleto.

Al posto del termine «deprotonato» si usano comunemente anche quelli di *ionizzato* e *dissociato*.

Dicendo «completamente deprotonato» intendiamo che *tutte* le molecole (o ioni acidi) hanno ceduto il loro atomo di idrogeno acido e lo hanno trasferito sulle molecole del solvente in forma di ione idrogeno, ossia di protone. Analogamente, «completamente protonato» vuol dire che *tutte* le molecole (o ioni basici) hanno acquistato un protone. Quando, per contro, diciamo «deprotonato in modo incompleto» o «protonato in modo incompleto» intendiamo che solo una certa frazione (di solito molto piccola) delle molecole o degli ioni acidi ha ceduto gli atomi di idrogeno acidi in forma di protoni, oppure che solo una piccolissima frazione delle specie basiche ha acquistato protoni.

Per comprendere la distinzione tra acidi deboli e forti, confrontiamo l'acido cloridrico e l'acido acetico. Il cloruro di idrogeno si scioglie in acqua per formare l'acido cloridrico, che è un acido forte. Questa soluzione contiene ioni idronio, ioni cloruro e praticamente nessuna molecola HCl. La reazione giunge a completamento:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

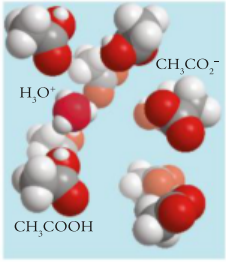


Figura J.2 Come tutti gli acidi carbossilici l'acido acetico si comporta in acqua da acido debole. Tale classificazione significa che per la maggior parte esso è presente sotto forma di molecole di acido acetico, CH_3COOH; una piccola frazione di tali molecole, tuttavia, cede alle molecole di acqua uno ione idrogeno formando ioni idronio, H_3O^+, e ioni acetato, $CH_3CO_2^-$.

Tabella J.1
Gli acidi e le basi forti in acqua

Acidi forti	Basi forti
Acido bromidrico, HBr(aq)	Idrossidi del gruppo 1
Acido cloridrico, HCl(aq)	Idrossidi dei metalli alcalino-terrosi*
Acido iodidrico, HI(aq)	Ossidi dei gruppi 1 e 2
Acido nitrico, HNO_3(aq)	
Acido clorico, $HClO_3$(aq)	
Acido perclorico, $HClO_4$(aq)	
Acido solforico, H_2SO_4(aq) (per formare HSO_4^-)	

* $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

Al contrario, l'acido acetico si comporta in acqua da acido debole, nel senso che a subire la deprotonazione è solo una piccola frazione delle sue molecole, secondo l'equazione:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Pertanto, il soluto consiste principalmente di molecole CH_3COOH (Figura J.2). Infatti, una soluzione di CH_3COOH(aq) 0,1 M contiene non più di uno ione $CH_3CO_2^-$ ogni 100 molecole di acido acetico usate per preparare la soluzione.

La Tabella J.1 elenca tutti i più comuni acidi forti in ambiente acquoso, e tra di essi se ne annoverano tre che compaiono spesso tra i reagenti del laboratorio: l'acido cloridrico, l'acido nitrico e l'acido solforico (quest'ultimo con riferimento alla cessione del primo protone di ciascuna molecola H_2SO_4). La maggior parte degli acidi in acqua si dimostra debole, e lo sono tutti gli acidi carbossilici.

Le basi forti comuni si ricordano con facilità: sono gli ioni ossido e gli ioni ossidrile, rilasciati dagli ossidi e dagli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, quali l'ossido di calcio (vedi Tabella J.1). Come abbiamo già detto, i chimici si riferiscono spesso agli ossidi e agli idrossidi come «basi forti». Quando un ossido si discioglie nell'acqua, lo ione ossido, O^{2-}, accetta protoni formando ioni ossidrile:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

Gli ioni ossidrile, come quelli rilasciati dagli idrossidi di sodio e di calcio, in acqua sono anch'essi basi forti:

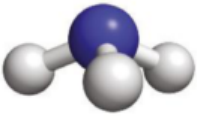
$$H_2O(l) + OH^-(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2O(l)$$

Pur essendo una base forte, che in acqua viene protonata, l'ossidrile, dunque, sopravvive poiché la molecola di H_2O che dona un protone a OH^- diventa essa stessa uno ione ossidrile e ne prende il posto.

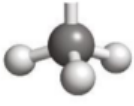
In acqua tutte le altre basi comuni risultano deboli. Per esempio, l'ammoniaca (**3**) è una base debole in acqua, e la reazione

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

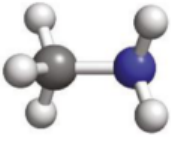
produce solo una piccola quantità di ioni OH^-. Vale a dire che nelle sue soluzioni acquose essa esiste quasi del tutto sotto forma di molecole NH_3, con appena una piccola proporzione (a concentrazione ordinaria meno, generalmente, di una molecola ogni cento) di cationi NH_4^+ e di anioni OH^-. Altre comuni basi deboli sono le ammine, composti di odore pungente derivabili dall'ammoniaca mediante la sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi organici. Per esempio, dalla sostituzione di un atomo di idrogeno di NH_3 con il gruppo metile, $-CH_3$ (**4**), deriva la metilammina, CH_3NH_2 (**5**). Se la sostituzione interessa tutti e tre gli atomi di idrogeno di NH_3 si ha la trimetilammina, $(CH_3)_3N$ (**6**), sostanza che si rinviene nel pesce in putrefazione e sui cani sporchi.Quando le ammine vengono protonate, formano cationi ammonio sostituiti. Nel caso della metilammina, il catione che si forma è lo ione metilammonio, $CH_3NH_3^+$ (**7**).



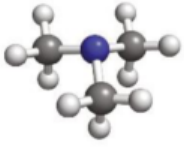
3 Ammoniaca, NH_3



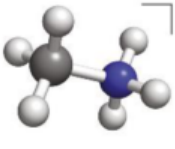
4 Gruppo metile, $—CH_3$



5 Metilammina, CH_3NH_2



6 Trimetilammina, $(CH_3)_3N$



7 Ione metilammonio, $CH_3NH_3^+$

Gli acidi forti (elencati nella Tabella J.1) in soluzione risultano totalmente deprotonati; gli acidi deboli (la maggior parte degli altri) non lo sono. Le basi forti (gli ossidi e idrossidi metallici riportati dalla Tabella J.1) in soluzione sono completamente protonate. Le basi deboli (l'ammoniaca e i suoi derivati organici, le ammine) in soluzione sono protonate solo parzialmente.

J.3 La neutralizzazione

La reazione tra un acido e una base è definita **neutralizzazione**, e il composto ionico che ne trae origine è detto **sale**. La forma generale di una reazione di neutralizzazione tra un acido forte e un idrossido metallico che fornisce uno ione ossidrile, cioè una base forte, in ambiente acquoso è

$$\text{Acido} + \text{idrossido metallico} \longrightarrow \text{sale} + \text{acqua}$$

Il nome di *sale* deriva dall'ordinario sale da tavola e da cucina, il cloruro di sodio, prodotto ionico della reazione tra l'acido cloridrico e l'idrossido di sodio:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

In qualsiasi neutralizzazione tra un acido e un idrossido metallico, il catione del sale deriva dall'idrossido metallico, come Na^+ da NaOH, mentre l'anione proviene dall'acido, come Cl^- da HCl. Un altro esempio è offerto dalla reazione tra acido nitrico e idrossido di bario:

$$2\,HNO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Il nitrato di bario rimane in soluzione sotto forma di ioni Ba^{2+} e NO_3^-.

La trasformazione chimica netta di una reazione di neutralizzazione si rende evidente scrivendone l'equazione ionica netta risultante (Fondamenti I). Per esempio, l'equazione ionica completa tra acido nitrico e idrossido di bario in acqua è:

$$2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Gli ioni che figurano contemporaneamente ai due membri si elidono,

$$2\,H^+(aq) + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + \cancel{Ba^{2+}(aq)} + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow \cancel{Ba^{2+}(aq)} + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + 2\,H_2O(l)$$

sicché l'equazione ionica netta di questa reazione è

$$2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

che si semplifica in

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Il risultato netto di qualunque neutralizzazione tra acidi forti e basi forti in acqua è la formazione di acqua da ioni idrogeno e ioni ossidrile.

Quando scriviamo l'equazione ionica netta della neutralizzazione di un acido debole o di una base debole riportiamo la forma molecolare dell'uno o dell'altra, perché in soluzione le molecole costituiscono, appunto, la forma dominante. Per esempio, per la reazione tra l'acido debole HCN e la base forte NaOH in acqua (Figura J.3) scriveremo l'equazione ionica netta nella forma

$$HCN(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CN^-(aq)$$

Analogamente l'equazione ionica netta relativa alla reazione tra la base debole ammoniaca e l'acido forte HCl in acqua sarà

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

Autoesame J.2A Quali soluzioni acida e basica usereste per preparare il nitrato di rubidio? Scrivete l'equazione chimica della neutralizzazione.
[*Risposta*: $HNO_3(aq) + RbOH(aq) \longrightarrow RbNO_3(aq) + H_2O(l)$]

Autoesame J.2B Scrivete l'equazione chimica della neutralizzazione che dà luogo alla produzione del fosfato di calcio.

Nelle reazioni di neutralizzazione in ambiente acquoso un acido reagisce con una base producendo un sale (e acqua, se la base è forte); il risultato netto della reazione tra un acido e una base forti è invariabilmente la formazione di acqua tra ioni idrogeno e ioni ossidrile.

Gli ioni idrogeno in soluzione acquosa sono sempre legati a molecole di acqua, sotto forma di ioni idronio, H_3O^+, tuttavia per semplificare la scrittura delle equazioni chimiche è spesso più conveniente indicarli semplicemente come $H^+(aq)$.

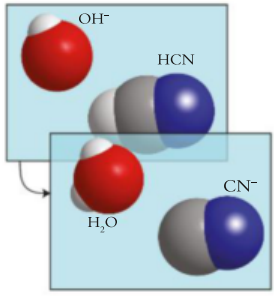


Figura J.3 L'equazione ionica netta relativa alla neutralizzazione di HCN, acido debole, con la base forte NaOH ci dice che lo ione ossidrile strappa lo ione idrogeno alla molecola dell'acido.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* J?

Avete imparato che, secondo la definizione di Brønsted, gli acidi e le basi sono tali a seconda della loro capacità di donare o accettare un protone. Ora sapete anche che esiste una distinzione tra acidi forti e deboli, e tra basi forti e deboli.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere le proprietà chimiche degli acidi e delle basi (Paragrafo J.1).
- ☐ **2.** Classificare le sostanze come acidi o basi (Autoesame J.1).
- ☐ **3.** Identificare gli acidi e le basi forti di impiego comune (Tabella J.1).
- ☐ **4.** Distinguere tra acidi forti e deboli, e tra basi forti e deboli (Paragrafi J.2 e J.3).
- ☐ **5.** Prevedere il risultato delle reazioni di neutralizzazione e formularne l'equazione chimica (Autoesame J.2).

FONDAMENTI J Esercizi

J.1 Identificate ciascun composto come acido di Brønsted o come base di Brønsted: (a) NH_3; (b) HBr; (c) KOH; (d) H_2SO_3; (e) $Ca(OH)_2$.

J.2 Classificate ciascun composto come acido di Brønsted o come base di Brønsted: (a) H_2SeO_4; (b) $CH_3CH_2NH_2$, un derivato dell'ammoniaca; (c) HCOOH; (d) CsOH; (e) HIO_4.

J.3 In un laboratorio di ricerca si studiano cinque composti: HCl, KOH, glucosio ($C_6H_{12}O_6$, uno zucchero), CH_3COOH e NH_3. Un tecnico ha preparato una soluzione acquosa di uno dei composti ma ha dimenticato di etichettarla e se n'è andato a casa. Voi dovere identificare la soluzione, e quindi la testate con la cartina al tornasole e con un conducimetro. La soluzione fa virare al colore rosa la cartina al tornasole e conduce solo debolmente l'elettricità, a confronto con una soluzione standard di NaCl. Quale composto è presente nella soluzione?

J.4 In un laboratorio di ricerca si studiano cinque composti: HNO_3, NaOH, metanolo (CH_3OH, un alcol), HCOOH e CH_3NH_2. Un tecnico ha preparato una soluzione acquosa di uno dei composti ma ha dimenticato di etichettarla e se n'è andato a casa. Voi dovere identificare la soluzione, e quindi la testate con la cartina al tornasole e con un conducimetro. La soluzione fa virare al colore blu la cartina al tornasole e conduce bene l'elettricità, tanto quanto una soluzione standard di NaCl. Quale composto è presente nella soluzione?

J.5 Completate l'equazione complessiva e scrivete l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta di ognuna delle seguenti reazioni acido-base. Se la sostanza è un acido o una base debole, lasciatela nell'equazione nella sua forma molecolare.

(a) $HF(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow$

(b) $(CH_3)_3N(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

(c) $LiOH(aq) + HI(aq) \longrightarrow$

J.6 Completate l'equazione complessiva e scrivete l'equazione ionica completa e l'equazione ionica netta di ognuna delle seguenti reazioni acido-base. Se la sostanza è un acido o una base debole, lasciatela nell'equazione nella sua forma molecolare.

(a) $H_3AsO_4(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow$

(L'acido arsenico, H_3AsO_4, è un acido triprotico. Per la reazione con NaOH scrivete l'equazione relativa alla reazione completa.)

(b) $Sr(OH)_2(aq) + HClO_4(aq) \longrightarrow$

(c) $Ca(OH)_2(s) + HBrO(aq) \longrightarrow$

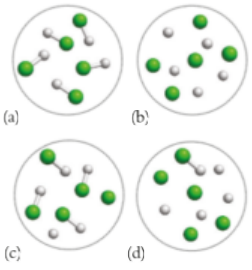
J.7 Scegliete l'acido e la base che possano fornire, mediante una reazione di neutralizzazione: (a) bromuro di potassio; (b) nitrito di zinco; (c) cianuro di calcio, $Ca(CN)_2$; (d) fosfato di potassio. Scrivete caso per caso l'equazione bilanciata.

J.8 Scegliete l'acido e la base che possano fornire, mediante una reazione di neutralizzazione: (a) ioduro di piombo(II); solfuro di cadmio; (c) solfito di magnesio; (d) ipoclorito di ferro (II). Scrivete caso per caso l'equazione bilanciata.

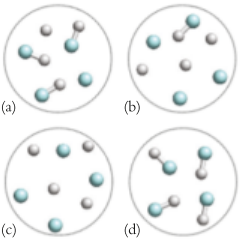
J.9 Identificate il sale prodotto dalla neutralizzazione tra (a) idrossido di potassio e acido acetico, CH_3COOH; (b) ammoniaca e acido fosforico; (c) idrossido di calcio e acido bromoso; (d) idrossido di sodio e acido solfidrico, H_2S (reagiscono entrambi gli H). Scrivete caso per caso l'equazione ionica completa.

J.10 Identificate il sale prodotto dalla neutralizzazione tra (a) idrossido di sodio e acido propanoico, CH_3CH_2COOH; (b) ammoniaca e acido nitroso; (c) idrossido di cobalto(III) e acido solfidrico, H_2S (reagiscono entrambi gli H); (d) idrossido di bario e acido clorico. Scrivete caso per caso l'equazione ionica completa.

J.11 L'acido cloridrico è un acido forte. Quale delle seguenti immagini rappresenta più correttamente una soluzione di acido cloridrico? Le sfere verdi rappresentano il cloro, quelle bianche l'idrogeno.



J.12 L'acido fluoridrico è un acido debole. Quale delle seguenti immagini rappresenta più correttamente una soluzione di acido cloridrico? Le sfere azzurre rappresentano il fluoro, quelle bianche l'idrogeno.



J.13 Identificate l'acido e la base in ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $CH_3NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow CH_3NH_3^+(aq) + H_2O(l)$
(b) $CH_3NH_2(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow$
$CH_3NH_3^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$
(c) $2\ HI(aq) + CaO(s) \longrightarrow CaI_2(aq) + H_2O(l)$

J.14 Identificate l'acido e la base in ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $HBrO_3(aq) + NaHCO_3(aq) \longrightarrow$
$H_2CO_3(aq) + NaBrO_3(aq)$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HCl(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$

J.15 Vi si chiede di identificare il composto X, estratto da una pianta sequestrata dagli ispettori delle dogane. Effettuate un certo numero di saggi e raccogliete i dati che seguono. Il composto X è un solido bianco cristallino. La sua soluzione acquosa fa virare al rosso il tornasole e conduce debolmente l'elettricità, anche quando X sia presente in concentrazioni apprezzabili. Aggiungendo idrossido di sodio alla soluzione si svolge una reazione, e la soluzione dei prodotti conduce bene l'elettricità. All'analisi elementare X fornisce 26,68% C e 2,239% H (il resto è ossigeno). Lo spettro di massa di X denota una massa molare di 90,0 $g \cdot mol^{-1}$. (a) Scrivete la formula empirica di X. (b) Scrivete la formula molecolare di X. (c) Scrivete l'equazione bilanciata e l'equazione ionica netta della reazione tra X e l'idrossido di sodio (supponete che X possieda due atomi di idrogeno acidi).

J.16 (a) Il fosforo bianco, formula P_4, brucia all'aria fornendo il composto A, che presenta la percentuale in massa di fosforo pari al 43,64% (il resto è ossigeno). Lo spettro di massa fornisce massa molare di 283,9 $g \cdot mol^{-1}$. (a) Scrivete la formula molecolare del composto A. (b) Il composto A reagisce con l'acqua dando il composto B, che fa virare il tornasole al rosso e presenta la composizione percentuale in massa 3,087% H e 31,60% P (il rimanente è ossigeno). Lo spettro di massa del composto B fornisce massa molare di 97,99 $g \cdot mol^{-1}$. Scrivete la formula molecolare di B. (c) Il composto B reagisce con la soluzione acquosa dell'idrossido di calcio formando il composto C, precipitato bianco. Scrivete le equazioni chimiche bilanciate delle reazioni previste nei quesiti (a), (b) e (c).

J.17 In ognuno dei sali sotto indicati il catione o l'anione è un acido o una base debole. Scrivete l'equazione chimica relativa alla reazione di trasferimento protonico di questo catione (o anione) con acqua: (a) NaC_6H_5O; (b) KClO; (c) C_5H_5NHCl; (d) NH_4Br.

J.18 In ognuno dei sali sottoindicati il catione o l'anione è un acido o una base debole. Scrivete l'equazione chimica relativa alla reazione di trasferimento protonico di questo catione (o anione) con acqua: (a) $NaCH_2ClCO_2$; (b) C_2H_5NHBr; (c) $KBrO_2$; (d) $(CH_3)_2NH_2Cl$.

J.19 $C_6H_5NH_3Cl$ è un cloruro (sale) che contiene un catione acido. (a) Disciogliendo nell'acqua 40,0 g di $C_6H_5NH_3Cl$ fino a ottenere 210,0 mL di soluzione, quale sarà la molarità iniziale del catione? (b) Scrivete l'equazione chimica relativa al trasferimento di protone tra catione e acqua. Identificate nella reazione l'acido e la base.

J.20 Il benzoato di sodio, $NaC_6H_5CO_2$, è un conservante alimentare ed è un sale contenente un anione basico. (a) Disciogliendo nell'acqua 25,0 g di benzoato di sodio fino a ottenere 150,0 mL di soluzione, quale sarà la molarità iniziale dell'anione? (b) Scrivete l'equazione chimica relativa al trasferimento di protone tra l'anione e l'acqua. Identificate nella reazione l'acido e la base.

J.21 L'anione in Na_3AsO_4 è una base debole capace di accettare più di un protone. (a) Scrivete l'equazione chimica relativa alle reazioni successive di trasferimento protonico tra anione e acqua. Identificate l'acido e la base in ciascuna reazione. (b) Disciogliendo 35,0 g di Na_3AsO_4 in tanta acqua da ottenere 250,0 mL di soluzione, quante moli di cationi sodio si trovano in soluzione?

J.22 L'anione in K_2SO_3, solfito di potassio, è una base debole capace di accettare più di un protone. (a) Scrivete l'equazione chimica relativa alle reazioni successive di trasferimento protonico tra anione e acqua. Identificate l'acido e la base in ciascuna reazione. (b) Disciogliendo 0,054 g di K_2SO_3 in tanta acqua da ottenere 200,0 mL di soluzione, quante moli di cationi potassio si trovano in soluzione?

J.23 Gli ossidi degli elementi non metallici si definiscono ossidi acidi perché formano soluzioni acquose acide. Scrivete le equazioni chimiche bilanciate per la reazione di una mole di ciascun ossido acido con una mole di molecole d'acqua per formare un ossiacido e indicate il nome dell'acido: (a) CO_2; (b) SO_3.

J.24 Gli ossidi degli elementi metallici si definiscono basici perché formano soluzioni acquose basiche. Scrivete le equazioni chimiche bilanciate per la reazione di una mole di ciascun ossido basico con una mole di molecole d'acqua per formare un idrossido metallico: (a) BaO; (b) Li_2O.



Figura K.1 Un esempio di reazione di ossidazione: magnesio che brucia in aria producendo luce brillante. Questo metallo si ossida tanto facilmente da bruciare con emissione di luce perfino nell'acqua e nel diossido di carbonio; di conseguenza i fuochi a base di magnesio si estinguono con grande difficoltà. (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)
VideoLab K.1

K Le reazioni redox

Molte reazioni comuni, quali la combustione, la corrosione, la fotosintesi, il metabolismo alimentare e l'estrazione dei metalli dai loro minerali sembrerebbero assolutamente diverse. Quando, però, consideriamo tali trasformazioni a livello molecolare con l'occhio del chimico, ci rendiamo conto che sono esempi di un solo tipo di processo.

K.1 L'ossidazione e la riduzione

Consideriamo la reazione tra magnesio e ossigeno, che genera l'ossido di magnesio (Figura K.1); la si sfrutta nei fuochi d'artificio per produrre le scintille bianche e anche, con finalità meno gradevoli, per fabbricare i proiettili traccianti e le bombe incendiarie. La reazione tra il magnesio e l'ossigeno è un esempio classico di *reazione di ossidazione* nel senso originario del termine: «reazione con l'ossigeno». Nel corso del processo gli atomi Mg del metallo solido cedono elettroni formando ioni Mg^{2+}, mentre gli atomi O dell'ossigeno molecolare acquistano elettroni divenendo ioni O^{2-}:

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Mg^{2+}(s) + 2\ O^{2-}(s), \text{ in forma di } 2\ MgO(s)$$

Una reazione simile ha luogo se il magnesio attacca il cloro producendo cloruro di magnesio:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\ Cl^-(s), \text{ in forma di } MgCl_2(s)$$

Dato che lo schema della reazione è lo stesso, sembra logico considerare anche la seconda reazione come un'«ossidazione» del magnesio, benché non vi prenda parte l'ossigeno. Nell'uno e nell'altro caso l'aspetto comune è la cessione di elettroni da parte del magnesio a un altro reagente. Oggi si riconosce nella cessione di elettroni da una specie a un'altra l'evento essenziale dell'ossidazione, perciò i chimici definiscono l'**ossidazione** come una perdita di elettroni, a prescindere dalla specie verso la quale quegli elettroni migreranno.

Si può spesso riconoscere la perdita di elettroni notando l'aumento di carica della specie interessata; la regola vale anche per gli anioni, come, per esempio, nell'ossidazione degli ioni bromuro (carica -1) a bromo (carica 0) nel corso di una reazione come quella che serve a preparare industrialmente il bromo (Figura K.2):

$$2\ NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(s) + Br_2(l)$$

Qui a ossidare a bromo lo ione bromuro (reagente come bromuro di sodio) provvede il cloro gassoso.

Il termine *riduzione* si riferiva originariamente all'estrazione dei metalli dai loro ossidi, spesso mediante reazione con idrogeno, carbonio o monossido di carbonio. Un esempio è offerto dalla riduzione dell'ossido di ferro(III) con ossido di carbonio nella fabbricazione degli acciai:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

Nella riduzione dell'ossido di ferro(III), gli ioni Fe^{3+} presenti in Fe_2O_3 si trasformano in atomi di Fe, privi di carica, acquistando elettroni che ne neutralizzano la carica positiva. Questo schema è comune a tutte le riduzioni: nella **riduzione** un atomo *acquista* elettroni da un'altra specie. Ogniqualvolta la carica di una specie diminuisce (come da Fe^{3+} a Fe), diciamo che ha avuto luogo una riduzione. Lo stesso criterio vale se la carica è negativa. Per esempio, quando si trasforma il cloro in ioni cloruro:

$$2\ NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(s) + Br_2(l)$$

La carica è diminuita da 0 (in Cl_2) a -1 (in Cl^-), e se ne conclude che nel corso della reazione il cloro è stato ridotto.



Figura K.2 Facendo gorgogliare cloro in una soluzione di ioni bromuro, esso ossida gli ioni a bromo, che colora la soluzione di rosso bruno. (©2012 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

Autoesame K.1A Identificate le specie che si sono ossidate o ridotte nella reazione $3\,Ag^+(aq) + Al(s) \longrightarrow 3\,Ag(s) + Al^{3+}(aq)$.
[*Risposta*: Al(s) si è ossidato, $Ag^+(aq)$ si è ridotto]

Autoesame K.1B Identificate le specie che si sono ossidate o ridotte nella reazione $2\,Cu^+(aq) + I_2(s) \longrightarrow 2\,Cu^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$.

Gli elettroni sono particelle reali, e non possono semplicemente essere «perdute». Quindi, *ogni volta che una specie si ossida, un'altra specie deve ridursi*. Un'ossidazione e una riduzione che si svolgessero separatamente sarebbero come battere le mani con una mano sola: perché abbia luogo una reazione, l'una deve avvenire contemporaneamente all'altra. Nella reazione tra cloro e bromuro di sodio, per esempio, gli ioni bromuro si ossidano, ma le molecole di cloro si riducono. Poiché l'ossidazione si accompagna sempre alla riduzione, i chimici parlano di **reazioni redox** (o di *reazioni di ossidoriduzione*) anziché semplicemente di reazioni di ossidazione o reazioni di riduzione.

L'ossidazione è una perdita di elettroni; la riduzione è un acquisto di elettroni. Riduzione e ossidazione avvengono contemporaneamente nelle reazioni redox (ossidoriduzioni).

K.2 I numeri di ossidazione

La perdita o l'acquisto di elettroni si riconosce facilmente nel caso degli ioni monoatomici, perché si osserva la carica della specie. Per esempio, quando gli ioni Br^- si trasformano in atomi di Br (che poi si uniscono a formare molecole Br_2), sappiamo subito che ogni ione Br^- deve aver ceduto un elettrone e, quindi, si è ossidato. Quando O_2 forma ioni ossido, O^{2-}, sappiamo che ogni atomo di ossigeno deve avere acquistato due elettroni, e perciò si è ridotto. Tuttavia, essendo gli elettroni strettamente coinvolti nella formazione di legami, il loro trasferimento si accompagna spesso a quello degli atomi, che si spostano da una molecola di reagente a un'altra: ciò rende piuttosto difficile il riconoscimento delle reazioni redox. Per fare un esempio, il cloro gassoso, Cl_2, si ossida o si riduce quando si trasforma in ioni ipoclorito, ClO^-? Si è aggiunto dell'ossigeno, suggerendo che sia avvenuta un'ossidazione, ma la comparsa del segno negativo (dovuta all'aggiunta di un elettrone) fa pensare a una riduzione.

Si è trovato modo, in chimica, di tener traccia degli elettroni assegnando a ciascun elemento un «numero di ossidazione», N_{ox} (vedi *Fondamenti* D):

- l'ossidazione corrisponde all'*aumento* del numero di ossidazione;
- la riduzione corrisponde alla *diminuzione* del numero di ossidazione.

Ne consegue che una redox è una qualsiasi reazione in cui si verifica un cambiamento dei numeri di ossidazione di uno o più elementi.

In uno ione monoatomico il numero di ossidazione dell'elemento coincide con la carica. Per esempio, il numero di ossidazione del magnesio negli ioni Mg^{2+} è +2, quello del cloro negli ioni Cl^- è –1. Il numero di ossidazione della forma elementare di un elemento è 0, quindi il magnesio metallico, così come il cloro nelle molecole Cl_2, ha numero di ossidazione 0. Quando magnesio e cloro si combinano i numeri di ossidazione mutano come segue:

$$\overset{0}{Mg}(s) + \overset{2(0)}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{+2\,2(-1)}{MgCl_2}(s)$$

Vediamo che il magnesio si è ossidato e il cloro ridotto. Analogamente vanno le cose nella reazione tra bromuro di sodio e cloro,

$$\overset{2(+1-1)}{2\,NaBr}(s) + \overset{2(0)}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{2(+1-1)}{2\,NaCl}(s) + \overset{2(0)}{Br_2}(l)$$

In questa reazione il bromo si è ossidato e il cloro ridotto, mentre gli ioni sodio sono rimasti immutati come Na^+.

Si sentiranno spesso i chimici parlare sia di «numero di ossidazione» sia di «stato di ossidazione». Il **numero di ossidazione** è il valore numerico attribuito con i criteri dell'inserto «In pratica…» K.1. Lo **stato di ossidazione** è la condizione

effettiva della specie in possesso del numero di ossidazione specificato. Dunque un elemento *ha* un certo numero di ossidazione e *si trova* nello stato di ossidazione corrispondente. Per esempio, Mg^{2+} è lo stato di ossidazione +2 del magnesio, e in tale stato esso possiede il numero di ossidazione +2. Nella pratica quotidiana, tuttavia, i chimici impiegano spesso i due termini in modo intercambiabile.

IN PRATICA… K.1 Come assegnare il numero di ossidazione

Il fondamento concettuale

Quando si assegna il numero di ossidazione si immagina che ciascun atomo di una molecola, di una unità formula o di uno ione poliatomico sia presente in forma ionica (cosa che può non essere vera). Si assume allora come numero di ossidazione la carica presente sullo «ione». L'«anione» è di solito ossigeno come O^{2-}, oppure l'elemento ubicato più a destra nella tavola periodica. Poi si assegnano agli altri atomi le cariche capaci di compensare quella presente sugli «anioni». Il metodo basato su questo tipo di approccio viene descritto qui di seguito, ne *Il procedimento 1*. Se però siete abituati a utilizzare il concetto di elettronegatività (che è stato spiegato nel Capitolo 2D), allora potreste preferire l'impiego de *Il procedimento 2*.

Il procedimento 1

Per assegnare il numero di ossidazione $N_{ox}(E)$ all'elemento E, si applicano queste regole:

1. il numero di ossidazione di un elemento che non si trovi combinato ad alcun altro è 0,
2. la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi presenti in una data specie (ione o molecola) coincide con la carica totale.

I numeri di ossidazione degli elementi nella maggior parte dei composti che incontreremo in questo libro si assegnano applicando le suddette due regole, insieme con gli specifici valori sotto indicati.

- Il numero di ossidazione dell'idrogeno è +1 nelle combinazioni con i non metalli e –1 nelle combinazioni con i metalli.
- Il numero di ossidazione degli elementi dei gruppi 1 e 2 coincide con il rispettivo numero di gruppo.
- Il numero di ossidazione di tutti gli alogeni è –1, salvo che l'alogeno non si trovi combinato con l'ossigeno o con un altro alogeno collocato superiormente lungo il gruppo. Il numero di ossidazione del fluoro è –1 in tutti i suoi composti.
- Il numero di ossidazione dell'ossigeno è –2 nella maggior parte dei suoi composti. Fanno eccezione i suoi composti con il fluoro (nel qual caso l'enunciato precedente ha la priorità) e i perossidi (O_2^{2-}), i superossidi (O_2^-) e gli ozonuri (O_3^-).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio K.1.

Il procedimento 2

Se siete già abituati a utilizzare il concetto di elettronegatività (vedi Figura 2D.2), allora potete seguire le regole 1 e 2 insieme alla seguente, di applicazione più generale:

3. il numero di ossidazione di un elemento è la carica che esso acquisisce quando ci si immagina che l'atomo più elettronegativo sia presente come ione tipico dell'elemento (per esempio, O^{2-} per l'ossigeno).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio K.2.

ESEMPIO K.1 L'assegnazione dei numeri di ossidazione – I

Una delle più importanti reazioni di impiego industriale è la conversione del diossido di zolfo, SO_2, in ione solfato, SO_4^{2-}. Immaginate di lavorare a reazioni come questa e di dover determinare se dovete ossidare oppure ridurre il materiale di partenza. La conversione di SO_2 in SO_4^{2-} è un'ossidazione o una riduzione?

PREVISIONE Anche se il prodotto ha acquistato una carica negativa, e ciò deporrebbe a favore di una riduzione, ha anche acquistato altri due atomi di O, per cui possiamo anticipare che la conversione è complessivamente un'ossidazione.

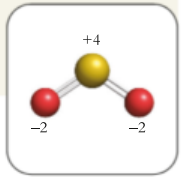
STRATEGIA Bisogna assegnare i numeri di ossidazione allo zolfo in SO_2 e in SO_4^{2-} per poi confrontarli. Il processo è un'ossidazione se il numero di ossidazione dello zolfo aumenta, è una riduzione se diminuisce. In ciascun caso rappresentiamo il numero di ossidazione dello zolfo come $N_{ox}(S)$ e procediamo seguendo le regole delineate nell'inserto «In pratica…» K.1. Il numero di ossidazione dell'ossigeno è −2 in entrambi i composti.

RISOLUZIONE

SO_2: in virtù della regola 2, la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi della molecola dev'essere uguale alla sua carica totale, cioè zero:

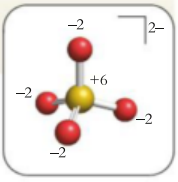
$N_{ox}(S) + 2N_{ox}(O) = 0$

$$\underset{\text{S}}{N_{ox}(S)} + \underset{\text{2 O}}{[2(-2)]} = \underset{\text{carica 0 nella molecola neutra}}{0}$$



In definitiva il numero di ossidazione dello zolfo in SO_2 è +4.

SO_4^{2-}: in virtù della regola 2 la somma dei numeri di ossidazione degli atomi nello ione è –2; ne consegue che $N_{ox}(S) + 4N_{ox}(O) = -2$



$$N_{ox}(S) + [4(-2)] = -2$$
S; 4 O; carica totale nello ione

In ultima analisi il numero di ossidazione dello zolfo in SO_4^{2-} è +6.

CONCLUSIONE Si può concludere che lo zolfo è più ossidato nello ione solfato che nel diossido di zolfo. Quindi, come previsto, la conversione di SO_2 in SO_4^{2-} è un'ossidazione.

Autoesame K.2A Determinate il numero di ossidazione di zolfo e fosforo rispettivamente in (a) H_2S; (b) P_4O_6.

[*Risposta*: (a) –2; (b) +3]

Autoesame K.2B Determinate il numero di ossidazione di zolfo, azoto e cloro rispettivamente in (a) SO_3^{2-}; (b) NO_2^-; (c) $HClO_3$.

Esercizi correlati K.1, K.2

ESEMPIO K.2 L'assegnazione dei numeri di ossidazione II

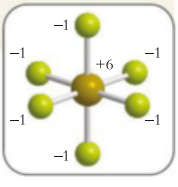
In certi casi, l'uso delle differenze di elettronegatività per assegnare il numero di ossidazione rappresenta un metodo molto rapido. Qual è il numero di ossidazione (a) dello zolfo in SF_6 e (b) dell'azoto in N_2O_4?

PREVISIONE Gli elementi posti più a destra nella tavola periodica (F e O) hanno numeri di ossidazione negativi, per cui S e N dovrebbero avere numeri di ossidazione positivi.

STRATEGIA Procediamo seguendo le regole delineate nell'inserto «In pratica…» K.1 e facendo riferimento alla Figura 2D.2 per le elettronegatività.

RISOLUZIONE

(a) SF_6: in virtù della regola 2, la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi della molecola neutra è



$$N_{ox}(S) + 6N_{ox}(F) = 0$$

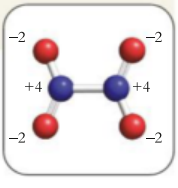
Per applicare la regola 3, osservate che le elettronegatività di S e F sono rispettivamente 2,6 e 4,0.

Dato che F è più elettronegativo di S, si assegna a F il numero di ossidazione di –1 (la carica tipica di uno ione fluoruro).

Essendoci sei atomi di fluoro, ciascuno con numero di ossidazione –1, il numero di ossidazione del singolo atomo S è:

$$N_{ox}(S) = -6N_{ox}(F) = -6(-1) = +6$$

(b) N_2O_4: per la regola 2, la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi è:



$$2N_{ox}(N) + 4N_{ox}(O) = 0$$

Per applicare la regola 3, osservate che le elettronegatività di N e O sono rispettivamente 3,0 e 3,4; di conseguenza, si considera l'ossigeno presente in forma di ione O^{2-} e quindi il suo numero di ossidazione è –2. Poiché $2N_{ox}(N) + 4N_{ox}(O) = 0$, e $N_{ox}(O) = -2$, potete concludere che

$$N_{ox}(N) = \frac{-4N_{ox}(O)}{2} = \frac{-4(-2)}{2} = +4$$

CONCLUSIONE Come previsto, F e O hanno numeri di ossidazione negativi.

Autoesame K.3A Determinate il numero di ossidazione di (a) azoto in N_2O_4 e (b) cloro in ClO^-.

[*Risposta*: (a) +4; (b) +1]

Autoesame K.3B Determinate il numero di ossidazione di (a) azoto in N_2S_4 e (b) bromo in BrO_3^-.

Esercizi correlati K.3, K.4

L'ossidazione fa aumentare il numero di ossidazione degli elementi; la riduzione lo fa diminuire. I numeri di ossidazione si assegnano in base al procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» K.1.

K.3 Agenti ossidanti e riducenti

La specie che *causa* l'ossidazione prende il nome di **agente ossidante** (o semplicemente *ossidante*). Agendo, l'ossidante accetta elettroni dalla specie che si ossida, quindi deve contenere un elemento che subisca la *diminuzione* del numero di ossidazione (Figura K.3). In altre parole,

- in una reazione redox l'agente ossidante (o semplicemente ossidante) è la specie che causa l'ossidazione e a propria volta si riduce.

Per esempio, l'ossigeno allontana elettroni dal magnesio e, poiché esso stesso li accetta, il suo numero di ossidazione diminuisce da 0 a -2 (si tratta di una riduzione). Di conseguenza in questa reazione l'ossigeno funge da agente ossidante. Gli ossidanti possono essere elementi, ioni o composti.

La specie che provoca la riduzione si definisce *agente riducente*. Fornendo elettroni alla specie che si riduce il riducente li perde, cioè esso contiene un elemento che subisce l'aumento del proprio numero di ossidazione (Figura K.4). In altre parole:

- in una reazione redox l'**agente riducente** (o **riducente**) è la specie che causa la riduzione e a propria volta si ossida.

Per esempio, quando il magnesio metallico fornisce elettroni all'ossigeno, provocandone la riduzione, perde elettroni e il suo numero di ossidazione aumenta da 0 a +2 (si tratta di un'ossidazione). Nella reazione tra magnesio e ossigeno esso funge da riducente.

Per identificare gli ossidanti e i riducenti nell'ambito di una reazione redox si confrontano i numeri di ossidazione degli elementi prima e dopo la reazione, per vedere quali sono cambiati. Il reagente che contiene un elemento che nella reazione si sia ridotto costituirà l'ossidante, mentre il reagente contenente un elemento che si è ossidato sarà il riducente. Per esempio, se si introduce un pezzo di zinco in una soluzione di rame(II) (Figura K.5) si ha la reazione

$$\overset{0}{Zn}(s) + \overset{+2}{Cu^{2+}}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{Zn^{2+}}(aq) + \overset{0}{Cu}(s)$$

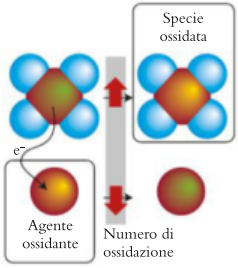


Figura K.3 L'ossidante (in basso a sinistra) è la specie che contiene l'elemento che subisce la diminuzione del numero di ossidazione. La variazione di colore riflette, appunto, la variazione del numero di ossidazione della specie disegnata in alto: tale numero di ossidazione aumenta, mano a mano che l'ossidante acquista elettroni. Più il colore tende al verde, più grande è il numero degli elettroni presenti.

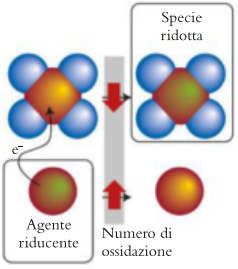


Figura K.4 Il riducente (in basso a sinistra) è la specie che contiene l'elemento destinato a subire un aumento del proprio numero di ossidazione. La variazione di colore riflette, appunto, la variazione del numero di ossidazione della specie disegnata in alto: tale numero di ossidazione diminuisce, mano a mano che la specie acquista gli elettroni persi dal riducente. Più il colore tende al verde, più grande è il numero degli elettroni presenti.

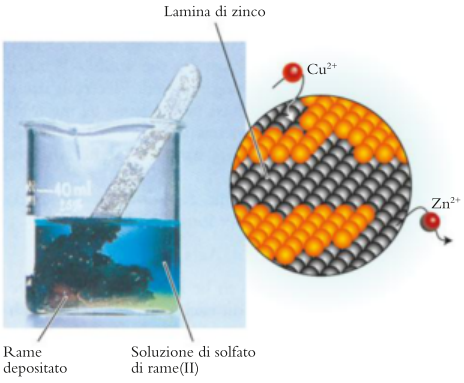


Figura K.5 Immergendo una lamina di zinco in una soluzione che contiene ioni Cu^{2+} la soluzione azzurra si decolora lentamente e sullo zinco si deposita rame metallico. L'inserto mostra che in questa reazione redox il metallo zinco riduce gli ioni Cu^{2+} a rame metallico, mentre questi ossidano lo zinco metallico a ioni Zn^{2+}. (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Il numero di ossidazione dello zinco è passato da 0 a +2 (ossidazione), mentre quello del rame è diminuito da +2 a 0 (riduzione). Di conseguenza, essendosi lo zinco ossidato, questo metallo ha agito da riducente nel processo. Viceversa, essendosi il rame ridotto, gli ioni Cu(II) sono gli agenti ossidanti.

ESEMPIO K.3 **Il riconoscimento degli agenti ossidanti e riducenti**

Un chimico ambientale deve determinare la quantità di ioni Fe^{2+} in un campione di acqua inquinata da uno stabilimento industriale che sta arrugginendo. Un possibile procedimento consiste nell'analizzare il campione con una soluzione di bicromato di sodio, $Na_2Cr_2O_7$. Si individuino il riducente e l'ossidante nella reazione che segue:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ Fe^{2+}(aq) + 14\ H^+(aq) \longrightarrow 6\ Fe^{3+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$$

PREVISIONE Lo ione bicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), essendo una specie ricca di O, è con tutta probabilità l'agente ossidante.

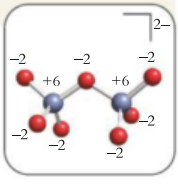
STRATEGIA I numeri di ossidazione di H e O non mutano per cui ci concentriamo su Cr e Fe.

RISOLUZIONE

Determiniamo il numero di ossidazione del cromo.

Come reagente (in $Cr_2O_7^{2-}$): poniamo uguale a $N_{ox}(Cr)$ il numero di ossidazione di Cr, allora

$$\underbrace{2N_{ox}(Cr)}_{Cr_2O_7^{2-}} + \underbrace{[7 \times (-2)]}_{Cr_2O_7^{2-}} = \underbrace{-2}_{Cr_2O_7^{2-}}, \text{ ossia } 2N_{ox}(Cr) - 14 = -2$$

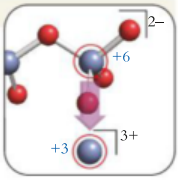


Il numero di ossidazione di Cr in $Cr_2O_7^{2-}$ è +6.
Come prodotto (Cr^{3+}): il numero di ossidazione è +3

Stabiliamo se Cr si ossida o si riduce.

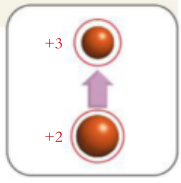
$$\overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow 2\ \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

Il numero di ossidazione di Cr diminuisce da +6 a +3, per cui Cr si è ridotto, e lo ione bicromato funge da ossidante.



Stabiliamo i numeri di ossidazione del ferro.

Come reagente (Fe^{2+}): il numero di ossidazione è +2
Come prodotto (Fe^{3+}): il numero di ossidazione è +3



Stabiliamo se Fe si ossida o si riduce.

Il numero di ossidazione di Fe aumenta da +2 a +3, quindi Fe si è ossidato, e ciò vuol dire che lo ione Fe^{2+} funge da riducente.

CONCLUSIONE Come anticipato, lo ione bicromato è l'agente ossidante. In soluzione acida, lo ione bicromato è un comune agente ossidante da laboratorio.

Autoesame K.4A Nel processo Claus, volto a recuperare lo zolfo dal gas naturale e dal petrolio, il solfuro di idrogeno reagisce con il diossido di zolfo formando zolfo elementare e acqua: $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$. Identificate l'agente ossidante e l'agente riducente.

[*Risposta*: SO_2 è l'ossidante, H_2S è il riducente]

Autoesame K.4B Quando l'acido solforico reagisce con lo ioduro di sodio si producono iodato di sodio e diossido di zolfo. Identificate ossidante e riducente.

Esercizi correlati K.7-K.10, K.15

L'ossidazione è causata dall'agente ossidante, una specie contenente un elemento che subisce la riduzione. La riduzione è causata dall'agente riducente, una specie contenente un elemento che subisce l'ossidazione.

(a)

(b)

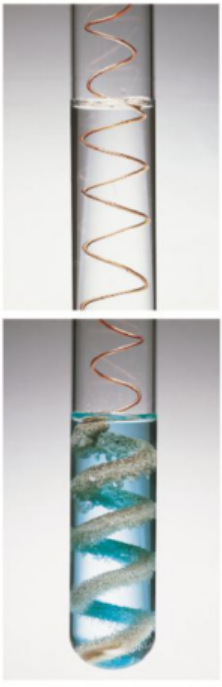


Figura K.6 (a) La soluzione di nitrato d'argento è incolore. (b) Qualche tempo dopo avere introdotto la spirale di rame la soluzione manifesta la colorazione azzurra degli ioni rame(II) e la contemporanea formazione di cristalli di argento sulla superficie della spirale. (©1986 Peticolas/Megna-Fundamental Photographs.)

Animazione K.6

K.4 Il bilanciamento delle equazioni redox semplici

Dato che nel corso delle reazioni chimiche gli elettroni non possono crearsi né distruggersi, quelli ceduti dalla specie che si ossida si devono ritrovare sulla specie che si riduce. Essendo essi carichi, la carica totale dei reagenti deve risultare uguale a quella totale dei prodotti, e ciò vuol dire che nel momento in cui si bilancia l'equazione redox occorre bilanciare non solo gli atomi ma anche le cariche elettriche.

Per fare un esempio, si consideri l'equazione ionica netta relativa all'ossidazione del rame a ioni rame(II) da parte degli ioni argento (Figura K.6):

$$Cu(s) + Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ag(s)$$

A prima vista l'equazione appare bilanciata, perché mostra ai due membri lo stesso numero e tipo di atomi. Tuttavia, la carica totale dei prodotti è diversa da quella dei reagenti. Ciascun atomo di rame ha ceduto due elettroni, mentre ciascun atomo di argento ne ha acquistato uno solo. Per bilanciare gli elettroni occorre bilanciare le cariche, quindi è necessario scrivere

$$Cu(s) + 2\ Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$$

Autoesame K.5A Introdotto in una soluzione di ioni Fe^{3+}, lo stagno metallico riduce il ferro a ferro(II) ossidandosi contemporaneamente a ioni stagno(II). Formulate l'equazione ionica netta della reazione.

[*Risposta*: $Sn(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$]

Autoesame K.5B In soluzione acquosa gli ioni cerio(IV) ossidano gli ioni ioduro a iodio biatomico solido, mentre si riducono a ioni cerio(III). Formulate l'equazione ionica netta della reazione.

Alcune reazioni redox, in particolare quelle a cui partecipano ossianioni, corrispondono a complesse equazioni chimiche che esigono procedimenti di bilanciamento speciali. Ne incontreremo alcuni esempi nel Capitolo 6K e vedremo le procedure per effettuare il bilanciamento.

Nel bilanciare l'equazione chimica di una reazione redox cui partecipano ioni, la carica totale deve risultare bilanciata in ciascun membro.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* K?

Avete imparato che in una reazione redox gli elettroni (in alcuni casi accompagnati da atomi) vengono trasferiti da una specie a un'altra. Ora sapete come identificare l'agente ossidante e quello riducente controllando i numeri di ossidazione degli elementi.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare il numero di ossidazione degli elementi («In pratica…» K.1 ed Esempi K.1 e K.2).
- ☐ **2.** Identificare gli ossidanti e i riducenti nelle reazioni (Esempio K.3).
- ☐ **3.** Formulare e bilanciare le equazioni chimiche relative alle reazioni redox semplici (Autoesame K.5).

FONDAMENTI K Esercizi

K.1 Determinate il numero di ossidazione dell'elemento indicato in corsivo in ognuno degli ioni seguenti:
(a) $Zn(OH)_4^{2-}$; (b) $PdCl_4^{2-}$; (c) UO_2^{2+}; (d) SiF_6^{2-}; (e) IO^-.

K.2 Determinate il numero di ossidazione dell'elemento indicato in corsivo in ognuno dei composti seguenti:
(a) $ClFO_3$; (b) SOF_3; (c) N_2O_5; (d) P_4S_3; (e) $HAsO_3$; (f) XeF_4.

K.3 Determinate il numero di ossidazione dell'elemento indicato in corsivo in ognuno dei composti seguenti:
(a) H_4SiO_4; (b) SnO_2; (c) N_2H_4; (d) P_4O_{10}; (e) S_2Cl_2; (f) P_4.

K.4 Determinate il numero di ossidazione dell'elemento indicato in corsivo in ognuno degli ioni seguenti:
(a) BrF_4^-; (b) NO_2^-; (c) $S_2O_8^{2-}$; (d) VO^{2+}; (e) BrF_2^+.

K.5 Quando del nichel viene aggiunto a $CuCl_2(aq)$, si formano ioni Ni^{2+} e rame metallico. Quando dello ferro viene aggiunto a $NiCl_2(aq)$, si formano ioni Fe^{2+} e nichel metallico. Che cosa succederà se si aggiunge del ferro a $CuCl_2(aq)$? Spiegate la vostra risposta.

K.6 Quando del piombo viene aggiunto ad AgCl(aq), si formano ioni Pb^{2+} e argento metallico. Quando dello zinco viene aggiunto a $PbCl_2(aq)$, si formano ioni Zn^{2+} e piombo metallico. Che cosa succederà se si aggiunge dell'argento a $ZnCl_2(aq)$? Spiegate la vostra risposta.

K.7 In ognuna delle seguenti reazioni redox individuate la sostanza che si ossida e quella che si riduce sulla base del cambiamento dei numeri di ossidazione.
(a) $CH_3OH(aq) + O_2(g) \longrightarrow HCOOH(aq) + H_2O(l)$
(b) $2\ MoCl_5(s) + 5\ Na_2S(s) \longrightarrow 2\ MoS_2(s) + 10\ NaCl(s) + S(s)$
(c) $3\ Tl^+(aq) \longrightarrow 2\ Tl(s) + Tl^{3+}(aq)$

K.8 In ognuna delle reazioni che seguono, basandovi sui numeri di ossidazione, identificate le sostanze ossidate e quelle ridotte.
(a) Produzione di iodio dall'acqua di mare:
$Cl_2(g) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\ Cl^-(aq)$
(b) Processo di preparazione della candeggina:
$Cl_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$
(c) Reazione che demolisce l'ozono nell'atmosfera:
$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

K.9 Identificate l'ossidante e il riducente in ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $Zn(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$, un metodo semplice per produrre H_2 in laboratorio.
(b) $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$, reazione applicata alla produzione di zolfo dal solfuro di idrogeno, componente del gas delle «fumarole» (gas di origine vulcanica).
(c) $B_2O_3(s) + 3\ Mg(s) \longrightarrow 2\ B(s) + 3\ MgO(s)$, preparazione del boro elementare.

K.10 Identificate l'ossidante e il riducente in ognuna delle reazioni seguenti:
(a) $2\ Al(l) + Cr_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\ Cr(l)$, esempio di reazione alla termite, usata per ricavare alcuni metalli dai rispettivi minerali.
(b) $6\ Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\ Li_3N(s)$, reazione che rende evidente la somiglianza tra litio e magnesio.
(c) $2\ Ca_3(PO_4)_3(s) + 6\ SiO_2(s) + 10\ C(s) \longrightarrow P_4(s) + 6\ CaSiO_3(s) + 10\ CO(g)$, preparazione del fosforo elementare.

K.11 Per rimuovere CO_2 dall'atmosfera artificiale che si viene a formare nelle navi spaziali o nei sottomarini si ricorre al *processo Sabatier*. Il processo ha il vantaggio di produrre metano, CH_4, utilizzato come combustibile, e acqua anch'essa utilizzabile. Bilanciate l'equazione del processo e stabilite di che tipo si tratta: $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$.

K.12 La produzione industriale del sodio metallico e del cloro gassoso sfrutta il processo Downs, basato sull'elettrolisi del cloruro di sodio fuso. Scrivete l'equazione bilanciata relativa alla produzione dei due elementi a partire dal cloruro di sodio fuso. Quale elemento si produce per ossidazione e quale per riduzione?

K.13 Bilanciate le seguenti reazioni redox in forma di equazione scheletro:

(a) $NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$

(b) $S_8(s) + Na(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

(c) $Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$

(d) $As(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AsCl_3(l)$

K.14 Bilanciate le seguenti reazioni redox in forma di equazione scheletro:

(a) $Sb_2S_3(aq) + Fe(s) \longrightarrow Sb(s) + FeS(s)$

(b) $BrO^-(aq) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$

(c) $Cr_2O_3(s) + C(s) \longrightarrow Cr_3C_2(s) + CO(g)$

(d) $PbS(s) + O_2(g) \longrightarrow PbO(s) + SO_2(g)$

K.15 Riconoscete l'ossidante e il riducente in ognuna delle reazioni indicate:

(a) Produzione di tungsteno metallico dall'ossido:
$WO_3(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\ H_2O(l)$

(b) Generazione di idrogeno gassoso in laboratorio:
$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g) + MgCl_2(aq)$

(c) Produzione di stagno metallico dall'ossido di stagno(IV):
$SnO_2(s) + 2\ C(s) \xrightarrow{\Delta} Sn(l) + 2\ CO(g)$

(d) Reazione sfruttata per assicurare la propulsione dei razzi:
$2\ N_2H_4(g) + N_2O_4(g) \longrightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O\ (g)$

K.16 Riconoscete l'ossidante e il riducente in ognuna delle reazioni indicate:

(a) Una reazione impiegata per rimuovere gli ioni nitrato dalle acque reflue:
$5\ CH_3OH(aq) + 6\ NO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) \longrightarrow$
$5\ CO_2(g) + 3\ N_2(g) + 13\ H_2O(l)$.

(b) Uno stadio della produzione di un carburante alternativo dal carbone:
$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$.

(c) Una reazione impiegata per far esplodere i fuochi d'artificio:
$4\ KNO_3\ (s) \longrightarrow 2\ K_2O(s) + 2\ N_2\ (g) + 5\ O_2(g)$.

K.17 Bilanciate le seguenti equazioni e identificate in ciascun caso l'agente ossidante e quello riducente.

(a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + HCl(aq)$

(b) $NaClO_3(aq) + SO_2(g) + H_2SO_4(aq, \text{diluito}) \longrightarrow NaHSO_4(aq) + ClO_2(g)$

(c) $CuI(aq) \longrightarrow Cu(s) + I_2(s)$

K.18 Bilanciate le seguenti equazioni e identificate in ciascun caso l'agente ossidante e quello riducente.

(a) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

(b) $ClO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow Cl_2O_6(g) + O_2(g)$

(c) $Cl_2(g) + F_2(g) \longrightarrow ClF_3(g)$

K.19 Bilanciate le seguenti reazioni redox:

(a) Spostamento degli ioni rame(II) dalla soluzione per mezzo del magnesio metallico:
$Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$

(b) Formazione di ioni ferro(III) nella reazione che segue:
$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$

(c) Sintesi del cloruro di idrogeno dai suoi elementi:
$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow HCl(g)$

(d) Formazione della ruggine (equazione semplificata):
$Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$

K.20 Le seguenti reazioni redox sono importanti per l'estrazione di alcuni elementi. Bilanciate le equazioni e scrivete in ciascun caso il nome del composto (in grassetto) da cui si estrae l'elemento e lo stato di ossidazione che l'elemento estratto (in rosso) assume in quel composto.

(a) $\mathbf{SiCl_4}(l) + H_2(g) \longrightarrow Si(s) + HCl(g)$

(b) $\mathbf{SnO_2}(s) + C(s) \xrightarrow{1200\ °C} Sn(l) + CO_2$

(c) $\mathbf{V_2O_5}(s) + Ca(l) \xrightarrow{\Delta} V(s) + CaO(s)$

(d) $\mathbf{B_2O_3}(s) + Mg(l) \longrightarrow B(s) + MgO(s)$

K.21 Alcuni composti dell'idrogeno e dell'ossigeno fanno eccezione alla comune regola che H ha numero di ossidazione +1 e O numero di ossidazione −2. Supponendo che ogni metallo possieda il numero di ossidazione del proprio ione più comune, trovate il numero di ossidazione di H e di O in ognuno dei composti indicati: (a) KO_2; (b) $LiAlH_4$; (c) Na_2O_2; (d) NaH; (e) KO_3.

K.22 Nell'aria all'interno delle navi spaziali l'azoto diminuisce gradualmente a causa delle perdite, e occorre ripristinarne i livelli. Un metodo consiste nell'immagazzinare l'azoto sotto forma di idrazina, $N_2H_4(l)$, che lo restituisce facilmente per riscaldamento. L'ammoniaca contemporaneamente prodotta si può ulteriormente trattare per avere altro azoto: $N_2H_4(l) \longrightarrow NH_3(g) + N_2(g)$. (a) Bilanciate l'equazione. (b) Indicate il numero di ossidazione dell'azoto in ciascun composto. (c) Identificate ossidante e riducente. (d) Posto che 28 g di azoto gassoso occupino a temperatura e a pressione ambiente 24 L, quale volume di azoto gassoso si potrebbe ottenere da 1,0 L di idrazina? (La densità dell'idrazina è 1,004 $g \cdot cm^{-3}$ a temperatura ambiente.)

K.23 Per realizzare ognuna delle seguenti reazioni incomplete, utilizzereste un agente ossidante o un agente riducente?

(a) $ClO_4^-(aq) \longrightarrow ClO_2(g)$

(b) $SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow SO_2(g)$

K.24 Per realizzare ognuna delle seguenti reazioni incomplete, utilizzereste un agente ossidante o un agente riducente?

(a) $H_3PO_3(aq) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$

(b) $CH_3CH_2OH(\text{etanolo}) \longrightarrow CH_3COOH\ (\text{acido acetico})$

K.25 Classificate le seguenti reazioni come precipitazioni, neutralizzazioni o redox. Se si tratta di una precipitazione, formulate l'equazione ionica netta; se si tratta di neutralizzazione, identificate l'acido e la base; se si tratta di una riduzione redox, individuate l'ossidante e il riducente.

(a) Reazione utilizzata per misurare la concentrazione dell'ossido di carbonio in una corrente di gas:
$5\ CO(g) + I_2O_5(s) \longrightarrow I_2(s) + 5\ CO_2(g)$

(b) Dosaggio della quantità di iodio in un campione:
$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

(c) Saggio di riconoscimento degli ioni bromuro in soluzione:
$AgNO_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s) + NO_3^-(aq)$

(d) Riscaldamento del tetrafluoruro di uranio con magnesio; è uno stadio della purificazione dell'uranio metallico:
$UF_4(g) + 2\ Mg(s) \longrightarrow U(s) + 2\ MgF_2(s)$

K.26 Classificate le seguenti reazioni come precipitazioni, neutralizzazioni o redox. Se si tratta di una precipitazione, formulate l'equazione ionica netta; se si tratta di neutralizzazione, identificate l'acido e la base; se si tratta di una riduzione redox, individuate l'ossidante e il riducente.

(a) Combustione dell'ammoniaca nell'aria:
$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g)$
(b) Formazione dell'ossido d'argento in soluzione:
$2\ AgNO_3(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Ag_2O(s) + 2\ NaNO_3(aq) + H_2O(l)$
(c) Una reazione utilizzata per generare idrogeno in laboratorio:
$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g) + MgCl_2(aq)$
(d) La reazione del triossido di zolfo con il vapore acqueo:
$SO_3(g) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$

L La stechiometria delle reazioni

Alle volte è necessario conoscere in anticipo quanto prodotto si formerà nel corso di una reazione, o quanto reagente si deve impiegare per ottenere la quantità desiderata di prodotto. L'interpretazione quantitativa delle reazioni chimiche riguarda quell'area della chimica detta **stechiometria delle reazioni**, in cui i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica bilanciata sono interpretati in termini di quantità relative che vengono consumate o prodotte. Per esempio, i coefficienti stechiometrici in

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

suggeriscono che se 1 mol N_2 reagisce, si consumano 3 mol H_2 e si producono 2 mol NH_3. Le quantità relative di reagenti e prodotti coinvolte in una reazione chimica vengono riassunte in forma di **relazioni stechiometriche**:

$$1\ mol\ N_2 \mathrel{\widehat{=}} 3\ mol\ H_2 \qquad 1\ mol\ N_2 \mathrel{\widehat{=}} 2\ mol\ NH_3$$

Il segno $\mathrel{\widehat{=}}$ si legge «è chimicamente equivalente a». In generale, da reazioni differenti si ottengono relazioni stechiometriche differenti.

L.1 La previsione da mole a mole

La stechiometria ha importanti applicazioni pratiche, per esempio la previsione della quantità di prodotto che si formerà in seguito a una reazione. In alcune celle a combustibile dello Space Shuttle, per fare un esempio, l'ossigeno reagisce con l'idrogeno producendo acqua, utilizzata poi per scopi alimentari (Figura L.1). Esaminiamo il calcolo che gli ingegneri spaziali dovrebbero effettuare per stabilire quanta acqua si forma dalla reazione con l'idrogeno di 0,25 mol O_2.

Prima di tutto scriviamo l'equazione chimica della reazione:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

Poi riassumiamo l'informazione che 1 mol O_2 reagisce formando 2 mol H_2O, scrivendo la relazione stechiometrica tra ossigeno (sostanza data) e acqua (sostanza desiderata):

$$1\ mol\ O_2 \mathrel{\widehat{=}} 2\ mol\ H_2O$$

Ora sfruttiamo la relazione stechiometrica per definire un fattore di conversione che correli la sostanza data con quella desiderata:

$$\frac{\text{sostanza desiderata}}{\text{sostanza data}} = \frac{2\ mol\ H_2O}{1\ mol\ O_2}$$

Tale fattore, detto comunemente **rapporto molare** della reazione, consente di correlare la quantità di molecole O_2 consumate con la quantità di molecole H_2O prodotte. Lo si applica nello stesso modo dei fattori di conversione tra unità di misura, come si è visto in *Fondamenti* A:

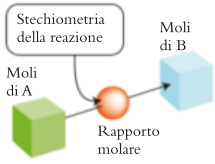
$$\text{quantità di } H_2O \text{ prodotta (mol)} = (0{,}25\ mol\ O_2) \times \frac{2\ mol\ H_2O}{1\ mol\ O_2}$$

$$= 0{,}50\ mol\ H_2O$$



Figura L.1 Un tecnico studia una pila a combustibile idrogeno-ossigeno simile a quelle utilizzate nello Space Shuttle per assicurare l'elettricità e l'acqua potabile. Non avendo parti in movimento esse hanno una lunga durata. (Pasquale Sorrentino/Science Source.)

I coefficienti stechiometrici sono numeri esatti, quindi non limitano le cifre significative dei calcoli stechiometrici (vedi Appendice 1C).



1

Si noti come l'unità mol e la specie che l'accompagna si elidono (in questo caso specifico, molecole O_2). La strategia generale di questo tipo di calcolo è riassunta nel diagramma (**1**).

Autoesame L.1A Quale quantità (in moli) di NH_3 si può ottenere da 2,0 mol di H_2 mediante la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$?
[*Risposta*: 1,3 mol NH_3]

Autoesame L.1B Quale quantità massima di atomi di Fe (in moli) si può estrarre da 25 mol di Fe_2O_3?

L'equazione chimica bilanciata di una reazione serve a definire il rapporto molare, un fattore usato per convertire la quantità di una sostanza nella quantità di un'altra.

L.2 La previsione da massa a massa

Per stabilire la massa di prodotto che può trarre origine da una massa nota di reagente occorre dapprima convertire i grammi di reagente in moli, utilizzando la sua massa molare. Si applica poi il rapporto molare caratteristico della reazione per determinare la quantità di prodotto in moli, e infine si convertono le moli di prodotto in grammi, impiegando la massa molare. Il procedimento è descritto nell'inserto «In pratica…» L.1:

$$\text{Massa (g) di reagente} \xrightarrow{\text{Massa molare del reagente}} \text{quantità (mol) di reagente} \xrightarrow{\text{Rapporto molare della reazione}} \text{quantità (mol) di prodotto} \xrightarrow{\text{Massa molare del prodotto}} \text{massa (g) di prodotto}$$

IN PRATICA… L.1 Come effettuare i calcoli da massa a massa

Il fondamento concettuale

L'equazione chimica ci fornisce le relazioni che intercorrono tra le quantità (in moli) di ciascun reagente e di ciascun prodotto. Usando le masse molari come fattori di conversione si possono esprimere tali relazioni in termini ponderali.

Il procedimento

Il procedimento generale per i calcoli da massa a massa, riassunto nel diagramma (**2**), richiede dapprima che si scriva l'equazione chimica bilanciata. Poi si eseguono i seguenti calcoli.

Fase 1 Si converte la massa di una sostanza (A) data in grammi nella quantità in moli, in base alla massa molare:

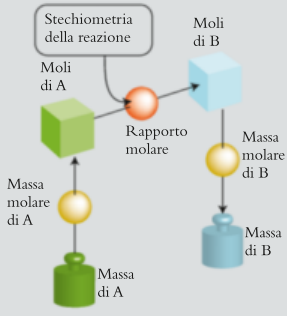
$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

Se necessario, si convertono dapprima le masse in grammi.

Fase 2 Si usa il rapporto molare dedotto dai coefficienti stechiometrici per convertire la quantità di una sostanza (A) nella quantità in moli dell'altra sostanza (B).

Per aA $\longrightarrow$ bB o per aA + bB $\longrightarrow$ c C si applica

$$n_B = n_A \times \frac{b \text{ mol B}}{a \text{ mol A}}$$



2

Fase 3 Si converte la quantità in moli della seconda sostanza in massa (grammi) applicandone la massa molare.

$$m_B = n_B M_B$$

Il procedimento è illustrato nell'Esempio L.1

ESEMPIO L.1 Il calcolo della massa di prodotto che può essere ottenuta da una data massa di reagente

Siete impegnati nella progettazione di uno stabilimento per la produzione dell'acciaio e nutrite delle preoccupazioni in merito al suo impatto ambientale. Vole-

te conoscere non solo la quantità di ferro che potete estrarre dal minerale impiegato nell'altoforno, ma anche la quantità di diossido di carbonio che si produrrà durante l'estrazione, per cui decidete di condurre degli esperimenti di laboratorio per studiare questo processo. (a) Quale massa di ossido di ferro(III), Fe_2O_3, presente nel minerale ferroso, è necessaria per produrre 10,0 g di ferro metallico mediante reazione con monossido di carbonio gassoso in un altoforno? (b) Quale massa di diossido di carbonio si forma nella produzione di 10,0 g di ferro?

PREVISIONE Poiché non tutta la materia presente in Fe_2O_3 è ferro, ci si aspetta che per la produzione di 10,0 g di ferro servano più di 10,0 g del minerale. Per rispondere alla domanda in (b) bisogna necessariamente eseguire i calcoli.

STRATEGIA Si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica…» L.1

RISOLUZIONE L'equazione chimica bilanciata è

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

Ciò implica che

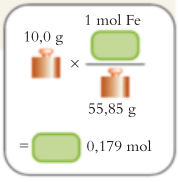
$$2 \text{ mol Fe} \mathrel{\widehat{=}} 1 \text{ mol } Fe_2O_3 \text{ e } 2 \text{ mol Fe} \mathrel{\widehat{=}} 3 \text{ mol } CO_2$$

(a) La massa molare del ferro è 55,85 g·mol^{-1}e quella dell'ossido di ferro(III) 159,69 g·mol^{-1}.

Fase 1 Convertiamo la massa del prodotto in quantità utilizzando la massa molare ($n = m/M$).

$$\text{Quantità di Fe (mol)} = \frac{10{,}0 \text{ g}}{55{,}85 \text{ g·(mol Fe)}^{-1}}$$

$$= \frac{10}{55{,}85} \text{ mol Fe} = 0{,}179\ldots \text{ mol Fe}$$

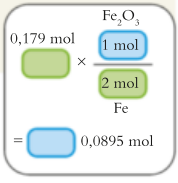


Fase 2 Applichiamo il rapporto molare per convertire la quantità di atomi di Fe nella quantità di ossido di ferro (III).

$$\text{Quantità di } Fe_2O_3 \text{ (mol)} = \frac{10}{55{,}85} \text{ mol Fe} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{2 \text{ mol Fe}}$$

$$= \frac{10}{55{,}85 \times 2} \text{ mol } Fe_2O_3$$

$$= 0{,}0895\ldots \text{ mol } Fe_2O_3$$

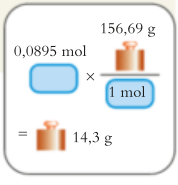


Fase 3 Convertiamo la quantità di Fe_2O_3 in massa di ossido di ferro (III) utilizzando la massa molare ($m = nM$).

$$\text{Massa di } Fe_2O_3 \text{ (g)} = \frac{10}{55{,}85 \times 2} \text{ mol } Fe_2O_3$$

$$\times\ 159{,}69 \text{ g·(mol } Fe_2O_3)^{-1}$$

$$= 14{,}3 \text{ g}$$



(b) La massa molare del diossido di carbonio è 44,01 g·mol^{-1}.

Fase 1 Come prima, convertiamo la massa del prodotto in quantità utilizzando la massa molare ($n = m/M$).

$$\text{Quantità di Fe (mol)} = \frac{10{,}0 \text{ g}}{55{,}85 \text{ g·(mol Fe)}^{-1}}$$

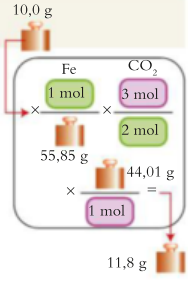
$$= \frac{10}{55{,}85} \text{ mol Fe} = 0{,}179\ldots \text{ mol Fe}$$

Fase 2 Utilizziamo il rapporto molare per convertire la quantità di atomi di Fe in una quantità di molecole di CO_2.

$$\text{Quantità di } CO_2\,(\text{mol}) = 0{,}179\ldots\ \text{mol Fe} \times \frac{3\ \text{mol } CO_2}{2\ \text{mol Fe}}$$
$$= 0{,}179\ldots \times \tfrac{3}{2}\,\text{mol } CO_2$$

Fase 3 Si applica la massa molare per convertire la quantità di molecole di CO_2 in massa ($n = m/M$).

$$\text{Massa di } CO_2(\text{g}) = 0{,}179\ldots \times \tfrac{3}{2}\ \text{mol } CO_2$$
$$\times\ 44{,}01\,\text{g}\cdot(\text{mol } CO_2)^{-1}$$
$$= 11{,}8\ \text{g}$$



CONCLUSIONE Come previsto, sono necessari più di 10,0 g di minerale per produrre 10,0 g di Fe.

È utile notare che... come di consueto abbiamo eseguito l'arrotondamento del valore numerico in un unico stadio finale, mentre le unità di misura le abbiamo semplificate di volta in volta: semplificare le unità non introduce errori di arrotondamento e rende ogni passaggio più chiaro.

Autoesame L.2A Calcolate la massa di potassio occorrente per reagire con 0,450 g di idrogeno gassoso per produrre idruro di potassio, KH.

[*Risposta*: 17,5 g]

Autoesame L.2B Si può eliminare il diossido di carbonio dai gas di scarico di una centrale termica combinandolo con una poltiglia acquosa di silicato di calcio: $2\ CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(aq)$. Quale massa di $CaSiO_3$ (massa molare 116,17 $g\cdot mol^{-1}$) è necessaria per reagire completamente con 0,300 kg di diossido di carbonio?

Esercizi correlati L.3-L.8, L.11, L.12

Nel calcolo da massa a massa si converte la massa in quantità in moli, si applica il fattore di conversione moli-a-moli per ottenere la quantità richiesta e infine si riconverte in massa la quantità in moli.

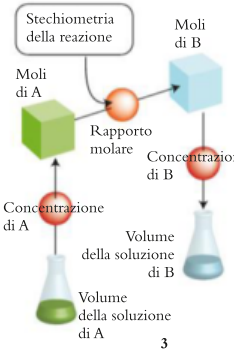




Figura L.2 La tipica apparecchiatura utilizzata per le titolazioni: agitatore magnetico, beuta contenente l'analita, pinza, buretta contenente il titolante (in questo caso idrossido di potassio). (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

L.3 L'analisi volumetrica

Una comune tecnica di laboratorio per determinare la concentrazione di un soluto è la **titolazione** (Figura L.2). In genere le titolazioni sono **titolazioni acido-base**, nelle quali appunto un acido reagisce con una base, oppure **titolazioni redox**, nelle quali la reazione avviene tra un riducente e un ossidante. Questa tecnica trova ampio impiego nel monitoraggio della purezza delle acque e della composizione del sangue e nel controllo di qualità nell'ambito dell'industria alimentare.

Ai fini della titolazione è noto il volume di una soluzione e si misura quello dell'altra soluzione che reagisce con la prima completamente. La soluzione che viene analizzata si chiama **analita**; di essa si trasferisce, generalmente con una pipetta, un volume noto in una beuta; successivamente si fa discendere nella beuta da una buretta la soluzione contenente una concentrazione nota del reagente fino a quando l'analita non abbia reagito. La soluzione della buretta è detta **titolante**, e la differenza tra il volume iniziale e quello finale rilevati nella buretta fornisce il volume di titolante immesso nella beuta. La determinazio-

ne della concentrazione o della quantità basata sulla misura del volume si chiama **analisi volumetrica**.

Nella tipica titolazione acido-base l'analita è una soluzione di una base e il titolante una soluzione acida, o viceversa. A rivelare il **punto stechiometrico**, cioè il momento nel quale il volume di titolante aggiunto è esattamente quello richiesto dalla relazione stechiometrica tra titolante e analita, servirà un indicatore, cioè un colorante solubile (*Fondamenti* J). Per esempio, se si titola acido cloridrico contenente qualche goccia dell'indicatore fenolftaleina, la soluzione sarà inizialmente incolore, ma dopo il punto stechiometrico, quando sarà presente la base in eccesso, la soluzione della beuta sarà divenuta basica e l'indicatore virerà al rosa. Il viraggio dell'indicatore è improvviso, il che facilita la rivelazione del punto stechiometrico (Figura L.3). L'inserto «In pratica…» L.2 spiega come interpretare una titolazione; il procedimento è riassunto nella mappa (**3**), dove la soluzione A è quella del titolante e la soluzione B è l'analita.

Il punto stechiometrico è detto anche *punto equivalente*.

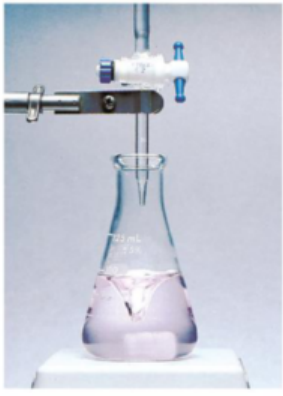


Figura L.3 Una titolazione acido-base giunta al punto stechiometrico. L'indicatore è la fenolftaleina. (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

IN PRATICA… L.2 Come interpretare una titolazione

Il fondamento concettuale

In una titolazione si aggiunge gradualmente un reagente in soluzione (il titolante) all'altro (l'analita) fino a che la reazione è completa. Lo scopo è determinare la molarità dell'analita o la massa di reagente che vi figura.

Il procedimento

Fase 1 Calcoliamo la quantità ($n_{titolante}$, in moli) della specie titolante, T, aggiunta in base al volume ($V_{titolante}$) e alla sua molarità ($c_{titolante}$).

$$\underbrace{n_{titolante}}_{\text{mol titolante}} = \underbrace{c_{titolante}}_{\text{mol titolante}\cdot L^{-1}} \times \underbrace{V_{titolante}}_{L}$$

Fase 2 Per calcolare la quantità di analita: (a) scriviamo l'equazione chimica della reazione, (b) ricaviamo il rapporto molare titolante/analita e (c) lo utilizziamo per convertire la quantità di titolante in quantità di analita ($n_{analita}$).

$$n_{analita} = n_{titolante} \times \text{rapporto molare}$$

Fase 3 Calcoliamo la molarità iniziale dell'analita ($c_{analita}$) dividendo la quantità dell'analita per il volume iniziale, $V_{analita}$ della soluzione analizzata.

$$\underbrace{c_{analita}}_{(\text{mol analita})\cdot L^{-1}} = \frac{\overbrace{n_{analita}}^{\text{mol analita}}}{\underbrace{V_{analita}}_{L}}$$

Il procedimento è illustrato nell'Esempio L.2.

Se era richiesta la massa dell'analita, invece della fase 3 si userà la massa molare dell'analita stesso per convertire le moli in grammi.

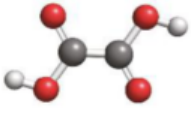
Il procedimento è illustrato nell'Esempio L.3.

È utile sapere che... dovendo tener traccia delle sostanze, occorre esser certi di indicare le specie esatte e le giuste unità di concentrazione, per esempio scrivendo 1,0 (mol HCl)·L^{-1}, oppure HCl(aq) 1,0 M.

ESEMPIO L.2 La determinazione della molarità di un acido mediante titolazione

La determinazione della concentrazione di una soluzione di acido mediante titolazione costituisce una comune procedura di laboratorio. Supponiamo che 25,00 mL di una soluzione di acido ossalico, $H_2C_2O_4$ (**4**), che possiede due protoni acidi, vengano titolati con NaOH(aq) 0,100 M e che il punto stechiometrico si raggiunga quando sono stati consumati 38,0 mL della soluzione basica. Si stabilisca la molarità della soluzione di acido ossalico.

PREVISIONE Se l'acido fosse monoprotico, poiché si impiegano più di 25 mL di soluzione basica per neutralizzarlo, la molarità dell'acido dovrebbe essere mag-



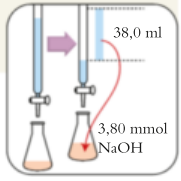
4 Acido ossalico, $(COOH)_2$

giore rispetto a quella della base. In realtà l'acido è diprotico, quindi, dato che ciascuna molecola di acido rilascia due protoni acidi, la sua molarità sarà pari alla metà di quella di un acido monoprotico, per questo ci si aspetta un valore vicino a $1/2 \times 1{,}5 \times 0{,}1$ M $\approx 0{,}08$ M.

STRATEGIA Si procede come indicato nell'inserto «In pratica…» L.2.

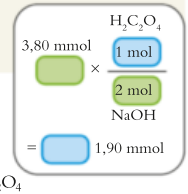
RISOLUZIONE

Fase 1 Si trova la quantità ($n_{titolante}$, in moli) di specie titolante (NaOH) aggiunta, a partire dal volume di titolante ($V_{titolante}$) e dalla sua molatità ($c_{titolante}$).



$$n_{NaOH} = (38{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}) \times 0{,}100\ (\text{mol NaOH}) \cdot \text{L}^{-1}$$
$$= 0{,}0038\ldots \text{mol NaOH}$$

Fase 2 (a) Si scrive l'equazione chimica. (b) Si deduce il rapporto molare. (c) Si calcola la quantità di acido presente.



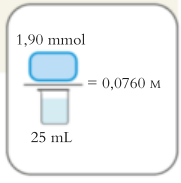
(a) $H_2C_2O_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$

(b) 2 mol NaOH $\widehat{=}$ 1 mol $H_2C_2O_4$

(c) $n(H_2C_2O_4) = (0{,}0038\ldots \text{mol NaOH}) \times \dfrac{1\ \text{mol}\ H_2C_2O_4}{2\ \text{mol NaOH}}$

$$= 0{,}0019\ldots \text{mol}\ H_2C_2O_4$$

Fase 3 Si calcola la molarità dell'acido, $c(H_2C_2O_4)$, dividendo la quantità di analita per il suo volume iniziale.



$$c(H_2C_2O_4) = \frac{0{,}0019\ldots \text{mol}\ H_2C_2O_4}{25{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L}}$$
$$= 0{,}0760\ (\text{mol}\ H_2C_2O_4) \cdot \text{L}^{-1}$$

CONCLUSIONE La soluzione è $H_2C_2O_4(aq)$ 0,0760 M. Come si era previsto, l'acido è meno concentrato della base e ha una molarità prossima a 0,08 M.

Autoesame L.3A Uno studente ha adoperato un campione di acido cloridrico che contiene 0,02 mol di cloruro di idrogeno in 500,0 mL di soluzione per titolare 25,0 mL di una soluzione di idrossido di calcio. Il punto stechiometrico è stato raggiunto dopo l'aggiunta di 15,1 mL di acido. Quale molarità presenta la soluzione di idrossido di calcio?

[*Risposta*: $Ca(OH)_2(aq)$ 0,012 M]

Autoesame L.3B Molte miniere abbandonate hanno esposto le comunità circostanti al problema del drenaggio acido. Certi minerali, quali la pirite (FeS_2), esposti all'aria si decompongono, formando nella fattispecie soluzioni di acido solforico. L'acqua acida della miniera filtra poi fino ai laghi e ai fiumi, uccidendo i pesci e altri animali. Presso una miniera del Colorado un campione di 16,45 mL di acqua della miniera è stato neutralizzato completamente da 25,00 mL di KOH(aq) 0,255 M. Qual era la concentrazione di H_2SO_4 nell'acqua?

Esercizi correlati L.13-L.16

ESEMPIO L.3 **Determinare la purezza di un campione mediante titolazione redox**

Si può determinare il tenore in ferro dei minerali titolando un campione con una soluzione di permanganato potassico, $KMnO_4$. Il minerale viene disciolto in acido cloridrico, dove forma ioni Fe(II), i quali reagiranno con MnO_4^-:

$$5\ Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 5\ Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

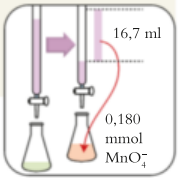
Il punto stechiometrico si raggiunge quando tutto il Fe(II) ha reagito, e si rivela grazie alla colorazione violetta persistente del permanganato. Questo metodo assume che il minerale non contenga impurezze in grado di reagire anch'esse con lo ione permanganato. Un campione di minerale della massa di 0,202 g è stato disciolto in acido cloridrico, e la soluzione risultante ha richiesto 16,7 mL di $KMnO_4$(aq) 0,0108 M per raggiungere il punto stechiometrico. (a) Quale massa di ioni Fe(III) sarà presente? (b) Qual è la percentuale in massa del ferro nel campione minerale?

PREVISIONE La massa del ferro deve essere minore rispetto a quella del minerale sottoposto a titolazione. La percentuale di ferro nel minerale, inoltre, non deve essere superiore a quella presente in Fe_2O_3 puro, che è il 70%.

STRATEGIA (a) Per ricavare la quantità di ferro(II) nell'analita ci serviamo del volume e della concentrazione del titolante, seguendo i primi due passaggi del procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» L.2, poi convertiamo le moli di ioni Fe^{2+} in massa sfruttando la massa molare di Fe^{2+}: essendo la massa degli elettroni molto piccola, utilizziamo come massa molare degli ioni Fe(II) quella del ferro elementare. (b) Dividiamo la massa del ferro per quella del campione minerale e moltiplichiamo per 100%.

RISOLUZIONE

(a) Troviamo la massa di ferro presente nel campione. Nel primo passaggio, si calcola la quantità di titolante (MnO_4^-) aggiunta dal volume di titolante e dalla sua concentrazione, impiegando la relazione $n = cV$.

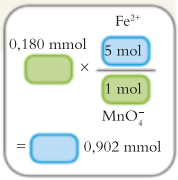


$$n(MnO_4^-) = \overbrace{\frac{0{,}0108 \text{ mol } MnO_4^-}{1 \text{ L}}}^{\text{concentrazione}} \times \overbrace{0{,}0167 \text{ L}}^{\text{volume}}$$
$$= 0{,}180\ldots \text{ mmol } MnO_4^-$$

Nel secondo passaggio, dall'equazione chimica (data qui sopra) si deduce il rapporto molare tra il titolante e l'analita:

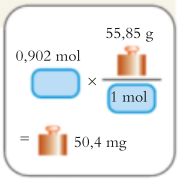
$$5 \text{ mol } Fe^{2+} \triangleq 1 \text{ mol } MnO_4^-$$

Si impiega il rapporto molare per convertire la quantità di titolante in quantità dell'analita:



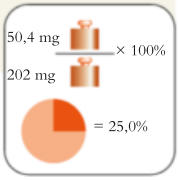
$$n(Fe^{2+}) = \overbrace{0{,}180\ldots \text{ mmol } MnO_4^-}^{\text{quantità di } MnO_4^-} \times \overbrace{\frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } MnO_4^-}}^{\text{rapporto molare}}$$
$$= 0{,}902\ldots \text{ mmol } Fe^{2+}$$

Si trova la massa del ferro da $m = nM$:



$$m(Fe^{2+}) = \overbrace{0{,}902\ldots \text{ mmol } Fe^{2+}}^{\text{quantità di } Fe^{2+}} \times \overbrace{\frac{55{,}85 \text{ mg}}{\text{mmol } Fe^{2+}}}^{\text{massa molare}}$$
$$= 50{,}4 \text{ mg}$$

(b) Si calcola la percentuale in massa del ferro nel minerale; da percentuale in massa = [(massa di ferro)/(massa del campione)] × 100%:



$$\text{Percentuale in massa del ferro} = \frac{0{,}0504 \text{ g}}{0{,}202 \text{ g}} \times 100\%$$
$$= 25{,}0\%$$

Quando un'annotazione posta su un'espressione si riferisce all'intera frazione, quest'ultima è scritta in blu.

CONCLUSIONE Il campione contiene 0,0504 g di ferro (come previsto, una massa necessariamente minore rispetto a quella del minerale) e ha una percentuale in massa di ferro del 25,0%, un valore inferiore a quello in Fe_2O_3 puro (70%).

Autoesame L.4A Si è analizzato per il tenore in ferro un campione di argilla di 20,750 g destinato alla fabbricazione di ceramiche. Si è lavata l'argilla con acido cloridrico trasformando il ferro in ioni ferro(II), e si è titolata la soluzione risultante con solfato di cerio(IV):

$$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

Per raggiungere il punto stechiometrico sono occorsi 13,45 mL di $Ce(SO_4)_2(aq)$ 1,340 M; qual è la percentuale in massa del ferro nell'argilla?

[*Risposta*: 4,85%]

Autoesame L.4B È possibile determinare il tenore in ossido di arsenico(III) in un minerale disciogliendo quest'ultimo in acido e titolando con permanganato di potassio:

$$24\ H^+(aq) + 5\ As_4O_6(s) + 8\ MnO_4^-(aq) + 18\ H_2O(l) \longrightarrow 8\ Mn^{2+}(aq) + 20\ H_3AsO_4(aq)$$

È stato analizzato un campione di rifiuti industriali per la presenza dell'ossido di arsenico(III) titolando con $KMnO_4$ 0,0100 M. Sono stati necessari 28,15 mL di titolante per raggiungere il punto stechiometrico. Quanti grammi di ossido di arsenico(III) conteneva il campione?

Esercizi correlati L.25, L.26

La relazione stechiometrica tra le specie dell'analita e del titolante, insieme con la molarità di quest'ultimo, servono nelle titolazioni a determinare la molarità dell'analita.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* L?

Avete imparato come utilizzare i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica bilanciata per prevedere il risultato quantitativo di una reazione in termini di quantità o di masse di reagenti e di prodotti.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Effettuare i calcoli stechiometrici per qualunque coppia di specie che partecipino a una reazione chimica («In pratica…» L.1 ed Esempio L.1).
- ☐ **2.** Calcolare la concentrazione molare (molarità) di un soluto in base ai dati della titolazione («In pratica…» L.2 ed Esempio L.2).
- ☐ **3.** Calcolare la massa di un soluto in base ai dati della titolazione («In pratica…» L.2 ed Esempio L.3).

FONDAMENTI L Esercizi

L.1 Senza usare la calcolatrice, stimate la quantità di Br_2 (in moli) che può essere ottenuta da 0,30 mol ClO_2 nella reazione $6\ ClO_2(g) + 2\ BrF_3(l) \longrightarrow 6\ ClO_2F(s) + Br_2(l)$.

L.2 Senza usare la calcolatrice, stimate la quantità di Cl_2 (in moli) che può essere ottenuta da 0,75 mol N_2H_4 nella reazione $3\ N_2H_4(g) + 4\ ClF_3(g) \longrightarrow 12\ HF(g) + 3\ N_2(g) + 2\ Cl_2(g)$.

L.3 Si ricercano attivamente composti in grado di immagazzinare idrogeno da impiegare come combustibile per veicoli. Una delle reazioni studiate è $Li_3N(s) + 2\ H_2(g) \longrightarrow LiNH_2(s) + 2\ LiH(s)$. (a) Quante moli di H_2 sono necessarie per reagire con 1,5 mg di Li_3N? (b) Calcolate la massa di Li_3N che produrrebbe 0,650 mol LiH.

L.4 Nell'ambito delle ricerche sui superconduttori è stata studiata la reazione:

$Tl_2O_3(l) + 2\ BaO(s) + 3\ CaO(s) + 4\ CuO(s) \longrightarrow Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}(s)$. (a) Quante moli di BaO sono necessarie per reagire con 5,0 g di CaO? (b) Calcolate la massa di CuO che produrrebbe 0,24 mol di prodotto.

L.5 Il propellente solido del razzo vettore dello Space Shuttle è una miscela di perclorato di ammonio e di polvere di alluminio. All'accensione si svolge la reazione

$6\ NH_4ClO_4(s) + 10\ Al(s) \longrightarrow 5\ Al_2O_3(s) + 3\ N_2(g) + 6\ HCl(g) + 9\ H_2O(g)$. (a) Quale massa di alluminio si deve mescolare con 1,325 kg di NH_4ClO_4 per la suddetta reazione? (b) Determinate la massa di Al_2O_3 (allumina, una polvere bianca finemente suddivisa prodotta come nubi di fumo bianco) formata nella reazione di $3{,}500 \times 10^3$ kg di alluminio.

L.6 Un tempo il composto diborano, B_2H_6, era preso in considerazione come propellente per razzi. La sua reazione di combustione è

$$B_2H_6(g) + 3\ O_2(l) \longrightarrow 2\ HBO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

e il fatto che, invece di B_2O_3, relativamente inerte, si produca HBO_2, composto reattivo, indusse ad abbandonare l'idea. (a) Quale massa di ossigeno liquido (LOX) occorrerebbe per bruciare 257 g di B_2H_6? (b) Determinate la massa di HBO_2 prodotta dalla combustione di 106 g di B_2H_6.

L.7 Il cammello accumula nella gobba il grasso tristearina, $C_{57}H_{110}O_6$ che, oltre a costituire una fonte di energia, è anche una fonte di acqua, perché, mentre viene consumato, ha luogo la reazione $2\ C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\ O_2(g) \longrightarrow 114\ CO_2(g) + 110\ H_2O(l)$. (a) Quale massa d'acqua si ricava da 454 g di tale grasso? (b) Quale massa di ossigeno occorre per ossidare la suddetta quantità di tristearina?

L.8 Il superossido di potassio, KO_2, è utilizzato in un sistema di respirazione a circuito chiuso per eliminare il diossido di carbonio e l'acqua dall'aria espirata. L'allontanamento dell'acqua genera ossigeno per la respirazione, tramite la reazione $4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ O_2(g) + 4\ KOH(s)$. L'idrossido di potassio provvede poi a eliminare il diossido di carbonio dall'apparato mediante la reazione $KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow KHCO_3(s)$. (a) Quale massa di superossido di potassio genera 63,0 g di O_2? (b) Quale massa di CO_2 può essere eliminata dall'apparato partendo da 75,0 g di KO_2?

L.9 Quando brucia un idrocarburo si producono insieme diossido di carbonio e acqua (è per questo che, specialmente nelle giornate fredde, si vedono uscire nuvolette di goccioline d'acqua dai tubi di scarico delle automobili). La densità della benzina è 0,79 $g \cdot mL^{-1}$. Supponete che la benzina sia costituita dal solo ottano, C_8H_{18}, la cui reazione di combustione è $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$. Calcolate la massa d'acqua prodotta dalla combustione di 3,8 L di benzina.

L.10 La reazione Sabatier usa idrogeno per generare acqua dal diossido di carbonio di scarto sulla stazione spaziale: $CO_2\ (g) + 4\ H_2\ (g) \longrightarrow CH_4\ (g) + 2\ H_2O(l)$. L'idrogeno viene immagazzinato in forma di liquido con una densità di 0,070 $g \cdot cm^{-3}$. Quale massa d'acqua può essere prodotta dalla reazione di 2,0 L $H_2(l)$?

L.11 Lo stomaco impiega HCl per digerire il cibo. Un eccesso di HCl a livello gastrico può, tuttavia, causare problemi che ne richiedono la neutralizzazione con pastiglie antiacido da masticare, contenenti una base come $Mg(OH)_2$. Allo scopo si impiegano anche i carbonati, $CaCO_3$, in quanto in grado di agire da base: $CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$. Una pastiglia di un comune antiacido contiene 400 mg di $CaCO_3$ e 150 mg di $Mg(OH)_2$. Quale massa di HCl è in grado di neutralizzare?

L.12 Avete consumato delle pastiglie antiacido e decidete di ricorrere al bicarbonato di calcio che agisce da base secondo la reazione: $NaHCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$. Quale massa di $NaHCO_3$ è necessaria per neutralizzare la stessa massa di HCl neutralizzata dalla pastiglia di antiacido dell'Esercizio L.11?

L.13 Si è titolato un campione di 25,00 mL di $Ca(OH)_2$ fino al punto stechiometrico impiegando 12,15 mL di $HNO_3(aq)$ 0,144 M. Quale sarà stata la molarità di $Ca(OH)_2$ nella soluzione iniziale?

L.14 Si è titolato un campione di 10,00 mL di HCl fino al punto stechiometrico impiegando 13,35 mL di KOH(aq) 0,0152 M. Quale sarà stata la molarità di HCl nella soluzione iniziale?

L.15 Si è titolato un campione di 15,00 mL di idrossido di sodio fino al punto stechiometrico impiegando 17,40 mL di HCl(aq) 0,234 M. (a) Quale sarà stata la molarità di NaOH nella soluzione iniziale? (b) Calcolate la massa di NaOH in tale soluzione.

L.16 Si è titolato fino al punto stechiometrico un campione di acido ossalico $H_2C_2O_4$ (due protoni acidi) del volume di 25,17 mL consumando 26,72 mL di NaOH(aq) 0,327 M. (a) Qual è la molarità dell'acido ossalico? (b) Determinate la massa dell'acido ossalico nella soluzione.

L.17 Si è disciolto un campione di idrossido di bario di massa 9,670 g diluendo fino al segno in un pallone tarato da 250,0 mL. Si è constatato che occorrevano 11,56 mL di tale soluzione per raggiungere il punto stechiometrico titolando 25,0 mL di una soluzione di acido nitrico. (a) Calcolate la molarità della soluzione di HNO_3. (b) Quale massa di HNO_3 conteneva la soluzione iniziale?

L.18 Supponiamo di trasferire in un pallone da 250,0 mL 10,0 mL di KOH(aq) 3,0 M e di diluire fino al segno. Si è trovato che occorrono 38,5 mL di tale soluzione per portare al punto stechiometrico un campione di 10,0 mL di acido fosforico, titolando secondo la reazione $3\ KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow K_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$. (a) Calcolate la molarità di H_3PO_4 in soluzione. (b) Quale massa di H_3PO_4 esisteva nella soluzione?

L.19 In una titolazione 3,25 g di un acido HX hanno richiesto, per reagire completamente, 68,8 mL di NaOH(aq) 0,750 M. Qual è la massa molare dell'acido?

L.20 Supponiamo che siano stati necessari 14,56 mL di NaOH(aq) 0,115 M per titolare 0,2037 g di un acido incognito, HX. Quale sarebbe la massa molare dell'acido?

L.21 Aggiungendo NaI in eccesso a 50,0 mL di una soluzione acquosa di $AgNO_3$ precipitano 1,76 g di AgI. Qual era la concentrazione molare della soluzione iniziale di $AgNO_3$?

L.22 Un eccesso di $AgNO_3$ reagisce con 30,1 mL di $K_2CrO_4(aq)$ 4,2 M formando un precipitato. Di che precipitato si tratta e qual è la sua massa?

L.23 Si è preparata una soluzione di acido cloridrico misurando 10,00 mL di soluzione concentrata e introducendoli in un pallone tarato da 1000 mL per portare poi a segno. Si è preparata una seconda soluzione introducendo in un pallone tarato da 100,0 mL 0,832 g di carbonato di sodio anidro e portando a segno. A questo punto si sono pipettati 25,00 mL della seconda soluzione dentro una beuta, titolandoli poi con l'acido diluito. Il punto stechiometrico è stato raggiunto dopo l'aggiunta di 31,25 mL di acido. (a) Scrivete l'equazione bilanciata della reazione tra HCl(aq) e $Na_2CO_3(aq)$. (b) Qual era la molarità dell'acido cloridrico concentrato originale?

L.24 Si è analizzata una compressa di vitamina C per stabilire se effettivamente contenesse, come dichiarava il fabbricante, 1,0 g di vitamina. Si è disciolta la compressa nell'acqua ottenendo 100,0 mL di soluzione e poi si sono titolati 10,0 mL della soluzione stessa con iodio (sotto forma di triioduro di potassio). Sono occorsi 10,1 mL di I_3^-(aq) 0,0521 M per raggiungere il punto stechiometrico. Sapendo che 1 mol I_3^- reagisce con 1 mol di vitamina C, la dichiarazione del produttore è corretta? La massa molare della vitamina C è 176 g·mol^{-1}.

L.25 Il contenuto in rame di certi materiali superconduttori ad alte temperature può essere determinato sciogliendo un campione del superconduttore in acido diluito e titolando poi il campione con ione ioduro, che viene ossidato dal rame a ione triioduro secondo la reazione:

$$6\ Cu^{2+}(aq) + 15\ I^-(aq) \longrightarrow 6\ CuI(aq) + 3\ I_3^-(aq)$$

La quantità di triioduro formatosi è poi determinata mediante un'ulteriore reazione con lo ione tiosolfato. In un esperimento, 1,10 g di un superconduttore hanno richiesto 24,4 mL di I_3^-(aq) 0,0010 M per raggiungere il punto stechiometrico. Qual era la percentuale in massa del rame nel superconduttore?

L.26 Il contenuto di uranio dei minerali può essere determinato sciogliendo il minerale in acido e convertendo tutto l'uranio nello ione U^{4+}, che viene poi titolato con permanganato di potassio in soluzione acida fino a che tutto U^{4+} ha reagito; a quel punto, il colore viola del permanganato persiste dopo l'aggiunta:

$$5U^{4+}(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 2\ H_2O(aq) \longrightarrow 5\ UO_2^{2+}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 4\ H^+(aq)$$

Un campione di minerale d'uranio di massa 11,020 g è stato disciolto in acido e l'uranio convertito in ione U^{4+}. La soluzione risultante ha richiesto 25,8 mL di $KMnO_4$(aq) 0,538 M per raggiungere il punto stechiometrico. Qual era la percentuale in massa dell'uranio nel minerale?

L.27 Lo iodio è un ossidante di impiego comune, spesso adoperato nella forma del triioduro, I_3^-. Supponiamo che in presenza di HCl(aq), 25,00 mL di soluzione acquosa di triioduro 0,120 M reagiscano completamente con 30,00 mL di soluzione contenente 19,0 g·L^{-1} di un composto ionico di stagno e cloro. I prodotti sono ioni ioduro e un altro composto di stagno più cloro. Il composto reagente contiene 62,6% di stagno in massa. Scrivete l'equazione bilanciata della reazione.

L.28 Un laboratorio di analisi forensi sta analizzando una miscela di due solidi, cloruro di calcio biidrato, $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$, e cloruro di potassio, KCl. Si riscalda la miscela per eliminare l'acqua di idratazione: $CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaCl_2(s) + 2\ H_2O(g)$. Un campione della miscela pesava, prima di essere riscaldato, 2,543 g; dopo il riscaldamento il peso della miscela anidra di $CaCl_2$ e di KCl era di 2,312 g. Calcolate la percentuale in massa di ciascun composto nel campione originale.

L.29 Gli ioni tiosolfato ($S_2O_3^{2-}$) dismutano in soluzione acida fornendo zolfo (S) e ioni idrogenosolfito (HSO_3^-):

$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\ HSO_3^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ S(s)$$

(a) La dismutazione è una sorta di reazione di ossidazione-riduzione. Quale specie si ossida e quale si riduce? (b) Se dalla reazione si ottengono 10,1 mL di HSO_3^- 55,0% in massa, quale massa di $S_2O_3^{2-}$ era inizialmente presente, supponendo che la reazione sia andata a completamento? La densità della soluzione di HSO_3^- è 1,45 g·cm^{-3}.

L.30 Supponiamo che 25,0 mL di K_2CrO_4(aq) 0,50 M reagiscano completamente con 15,0 mL di $AgNO_3$(aq). Quale massa di NaCl occorrerebbe per reagire completamente con 45,0 mL della stessa soluzione di $AgNO_3$?

L.31 Il composto $XCl_2(NH_3)_2$ si può formare facendo reagire XCl_4 con NH_3. Supponete che 3,571 g di XCl_4 reagiscano con NH_3 in eccesso dando 3,180 g di $XCl_2(NH_3)_2$. Quale elemento è X?

L.32 La riduzione dell'ossido di ferro(III) a ferro metallico negli altiforni è una delle fonti di diossido di carbonio dell'atmosfera. La riduzione ha luogo in due stadi:

$$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g)$$
$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

Si assuma che tutto il CO generato nel primo stadio reagisca nel secondo. (a) Quanti atomi di C sono necessari per reagire con 600 unità formula di Fe_2O_3? (b) Qual è il volume massimo di diossido di carbonio (si assuma che abbia una densità di 1,25 g·L^{-1}) che si può generare nella produzione di 1,0 t di ferro? (c) Ipotizzando una resa del 67,9%, quale volume di diossido di carbonio viene rilasciato nell'atmosfera dalla produzione di 1,0 t di ferro? (d) Quanti kg di O_2 servono per produrre 5,00 kg di Fe?

L.33 Trattando con cloro è possibile trasformare $BaBr_x$ in $BaCl_2$. Si trova che 3,25 g di $BaBr_x$ reagiscono completamente con il cloro in eccesso fornendo 2,27 g di $BaCl_2$. Determinate il valore di *x* e formulate l'equazione chimica bilanciata relativa alla produzione di $BaCl_2$ da $BaBr_x$.

L.34 Lo zolfo è presente come impurezza indesiderabile nel carbone e nel petrolio. La percentuale in massa dello zolfo in un combustibile può essere determinata bruciando il combustibile in ossigeno e sciogliendo l'SO_3 che si libera in acqua per formare una soluzione di acido solforico. In un esperimento si bruciarono 8,54 g di combustibile, e l'acido solforico risultante fu titolato con 17,54 mL di NaOH 0,100 M. (a) Determinate la quantità (in moli) di H_2SO_4 formata. (b) Qual è la percentuale in massa dello zolfo nel combustibile?

L.35 Il bromuro di sodio, NaBr, impiegato per produrre AgBr dei film fotografici, può essere a sua volta preparato come segue:

$$Fe + Br_2 \longrightarrow FeBr_2$$
$$FeBr_2 + Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8$$
$$Fe_3Br_8 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaBr + CO_2 + Fe_3O_4$$

Quanti kg di ferro sono necessari per produrre 2,50 t di NaBr? Si noti che le equazioni devono innanzitutto essere bilanciate.

L.36 Il nitrato d'argento è un costoso reattivo di laboratorio spesso impiegato per l'analisi quantitativa dello ione cloruro. Uno studente che si accingeva a eseguire una particolare analisi necessitava di 100,0 mL di $AgNO_3$(aq) 0,0750 M, ma aveva a sua disposizione solo 60 mL di $AgNO_3$(aq) 0,0500 M. Invece di preparare una nuova soluzione della concentrazione desiderata (0,0750 M), lo studente decise di pipettare 50,0 mL della soluzione esistente in un pallone tarato da 100,0 mL, di aggiungervi poi $AgNO_3$ solido in quantità tale da colmare la differenza e di portare a volume con acqua. Quale massa di $AgNO_3$ solido deve aggiungere?

L.37 (a) Come prepareresti 1,0 L di HNO_3(aq) 0,50 M a partire da una soluzione «concentrata» di HNO_3(aq) 16 M?

(b) Quanti millilitri di NaOH(aq) 0,20 M si potrebbero neutralizzare con 100 mL della soluzione diluita?

L.38 Vi viene assegnato un campione di un acido diprotico incognito. (a) L'analisi dell'acido mostra che un campione di 10,0 g contiene 0,224 g di idrogeno, 2,67 g di carbonio e il resto di ossigeno. Determinate la formula empirica dell'acido. (b) Un campione di 0,0900 g dell'acido incognito viene disciolto in 30,0 mL di acqua e titolato con 50,0 mL di NaOH(aq) 0,040 M. Determinate la formula molecolare dell'acido. (c) Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la neutralizzazione dell'acido incognito con NaOH(aq).

L.39 Un campione di stagno metallico del peso di 1,50 g fu posto in un crogiolo di 26,45 g e scaldato fino a quando tutto lo stagno ebbe reagito con l'ossigeno per formare un ossido. Il crogiolo e l'ossido nel loro insieme pesavano 28,35 g. (a) Qual è la formula empirica dell'ossido? (b) Qual è il nome dell'ossido?

L.40 Un campione di rame metallico del peso di 1,27 g fu posto in un crogiolo di 26,32 g e scaldato sino a quando tutto il rame ebbe reagito con l'ossigeno per formare un ossido. Il crogiolo e l'ossido nel loro insieme pesavano 27,75 g. (a) Qual è la formula empirica dell'ossido? (b) Qual è il nome dell'ossido?

L.41 Un chimico titola una soluzione di KOH a concentrazione incognita con HCl(aq) 0,0101 M; nel corso della titolazione si verifica una serie di eventi. Quale dei seguenti eventi influenzerà il risultato della titolazione? Indicate se l'effetto comporterà una sovrastima o una sottosima del titolo di KOH.

(a) Il pallone impiegato per la soluzione di KOH non era asciutto ma conteneva una piccola quantità di acqua distillata.

(b) La buretta impiegata per la soluzione di HCl non era asciutta ma conteneva una piccola quantità di acqua distillata.

(c) Le pareti della buretta erano leggermente oleose e vi si fermavano un po' di goccioline di acqua man mano che il livello si abbassava.

(d) Il chimico lesse erroneamente per HCl(aq) la concentrazione 0,0110 M.

L.42 Un chimico intende determinare la percentuale in massa di ferro in un minerale utilizzando il metodo delineato nell'Esempio L.3. Discogliendo il minerale in acido cloridrico, si accorge che parte del solido non si discioglie. Quali delle seguenti informazioni aggiuntive serviranno al chimico per determinare la percentuale in massa del ferro nel minerale?

(a) La massa del solido insolubile.

(b) Il colore del solido insolubile.

(c) Sapere che il solido insolubile non contiene ferro.

(d) Nessuna delle precedenti.

M I reagenti limitanti

I calcoli stechiometrici della quantità di prodotto che si forma in una reazione si basano su una visione ideale del mondo. Presuppongono, per esempio, che tutti i reagenti agiscano esattamente come descrive l'equazione chimica. Nella pratica potrebbe non andare così. Una parte dei materiali di partenza potrebbe essere consumata da una **reazione concorrente**, cioè da una reazione che si svolge nello stesso tempo e che consuma gli stessi reagenti. È anche possibile che nel momento in cui si effettuano le misure la reazione non si sia completata, ma c'è una terza possibilità, di importanza fondamentale in chimica: molte reazioni non vanno a completamento, bensì apparentemente si arrestano, una volta consumata una determinata proporzione dei reagenti. Pertanto, la quantità di prodotto reale può essere minore rispetto a quella calcolata dalla reazione stechiometrica.

M.1 La resa delle reazioni

La **resa teorica** di una reazione è la quantità *massima* (quantità, massa o volume) di prodotto ottenibile da una data quantità di reagente. La **resa percentuale** è la frazione della resa teorica effettivamente ottenuta, che si esprime appunto come percentuale:

$$\text{resa percentuale} = \frac{\text{resa effettiva}}{\text{resa teorica}} \times 100\% \qquad (1)$$

ESEMPIO M.1 **Il calcolo della resa percentuale in un prodotto**

La combustione incompleta di un combustibile in un motore dalle basse prestazioni produce monossido di carbonio tossico insieme al diossido di carbonio e all'acqua. Supponete di lavorare per un fabbricante di motori; vi è stato richiesto

di stabilire l'efficienza di un motore per una moto fuoristrada, determinando la resa percentuale in diossido di carbonio. In un saggio, un motore brucia 1,00 L di ottano (702 g) e produce 1,84 kg di diossido di carbonio. Quale è stata la resa percentuale in diossido di carbonio? La formula dell'ottano è C_8H_{18}.

PREVISIONE In questo caso, non è possibile fare previsioni sul risultato salvo affermare che la resa percentuale non potrà superare il 100%.

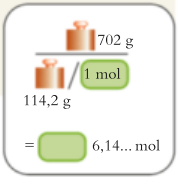
STRATEGIA Si scrive innanzitutto l'equazione chimica della reazione desiderata, poi si calcola la resa teorica (in grammi) di CO_2 con il procedimento illustrato dall'inserto «In pratica…» L.1. Per evitare errori di arrotondamento si effettuano le operazioni numeriche alla fine (nel senso che ci si portano dietro nei calcoli valori intermedi non arrotondati). Per ottenere la resa percentuale si divide la massa effettivamente prodotta per quella teoricamente ottenibile e si moltiplica per 100%.

RISOLUZIONE L'equazione chimica è

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$$

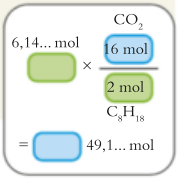
Fase 1 Si converte la massa di ottano in grammi nella corrispondente quantità in moli, utilizzando la sua massa molare, $n = m/M$. La massa molare di C_8H_{18} è 114,2 g·mol^{-1}.

$$n(C_8H_{18}) = \frac{702\ \text{g}}{114{,}2\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ C_8H_{18})^{-1}} = \frac{702}{114{,}2}\ \text{mol}\ C_8H_{18}$$
$$= 6{,}14\ldots\ \text{mol}\ C_8H_{18}$$



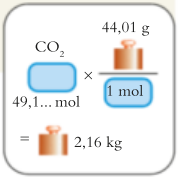
Fase 2 Si utilizza il rapporto molare ricavato dai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica bilanciata, 2 mol C_8H1_8 ≙ 16 mol CO_2, per convertire la quantità di molecole di C_8H_{18} nella quantità in moli di molecole di CO_2.

$$n(CO_2) = (6{,}14\ldots\ \text{mol}\ C_8H_{18}) \times \frac{16\ \text{mol}\ CO_2}{2\ \text{mol}\ C_8H_{18}}$$
$$= 49{,}1\ldots\ \text{mol}\ CO_2$$



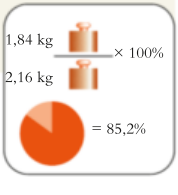
Fase 3 Si converte la quantità in moli di CO_2 in massa (in grammi e poi in kilogrammi) impiegando la massa molare, che è 44,01 g·mol^{-1}, e la relazione $m = nM$:

$$m(CO_2) = (49{,}1\ldots\ \text{mol}\ CO_2) \times 44{,}01\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ CO_2)^{-1}$$
$$= 49{,}1\ldots \times 44{,}01\ \text{g} = \underbrace{2{,}16 \times 10^3\ \text{g}}_{2{,}16\ \text{kg}}$$



Infine, si calcola la resa percentuale in diossido di carbonio in base al fatto che sono stati prodotti solo 1,84 kg di sostanza invece di 2,16 kg.

$$\text{Resa percentuale di}\ CO_2 = \frac{1{,}84\ \text{kg}}{2{,}16\ \text{kg}} \times 100\% = 85{,}2\%$$



CONCLUSIONE La resa teorica corrisponde a 2,16 kg di CO_2 per litro di benzina. Benché ci siano grosse preoccupazioni in merito all'aumento dei livelli di CO_2 nell'atmosfera, in questo caso il fatto che la resa percentuale sia solo dell'85,2% non è un dato di cui rallegrarsi: significa che il combustibile viene utilizzato in modo poco efficiente e che si produce molto CO indesiderato.

Autoesame M.1A Riscaldando 24,0 g di nitrato di potassio con piombo, si sono formati 13,8 g di nitrito di potassio grazie alla reazione $Pb(s) + KNO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + KNO_2(s)$. Calcolate la resa percentuale in nitrito di potassio.

[*Risposta*: 68,3%]

Autoesame M.1B Dalla riduzione di 15 kg di ossido di ferro(III) in altoforno si sono ottenuti 8,8 kg di ferro nella reazione $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$. Qual è stata la resa percentuale in ferro?

Esercizi correlati M.1-M.4

La resa teorica di un prodotto è la quantità massima prevedibile in base alla stechiometria dell'equazione chimica. La resa percentuale è la percentuale della resa teorica realmente prodotta.

M.2 I limiti di una reazione

In una reazione il **reagente limitante** è quello dal quale dipende la resa massima in prodotto. È come un componente che scarseggi in una fabbrica di motociclette. Supponete di disporre di otto ruote e di sette telai. Visto che a un telaio corrispondono due ruote, vi saranno ruote sufficienti per quattro sole motociclette: le ruote svolgono la parte del reagente limitante. Una volta utilizzate tutte le ruote rimarranno tre telai inutilizzati: erano in eccesso.

In alcuni casi, non è così ovvio decidere quale sia il reagente limitante, e occorre determinarlo tramite il calcolo. Per esempio, dall'equazione

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

si deduce che nella sintesi dell'ammoniaca 1 mol $N_2 \triangleq 3$ mol H_2. Per stabilire quale sia il reagente limitante si confronterà il numero di moli di ciascun reagente disponibile con i coefficienti stechiometrici. Supponiamo, per esempio, di disporre di 1 mol N_2 e di sole 2 mol H_2. Questa quantità di idrogeno è inferiore a quella richiesta dalla relazione stechiometrica, quindi l'idrogeno sarà il reagente limitante. Una volta identificato il reagente limitante, si potrà calcolare la quantità di prodotto destinata a formarsi. Si può anche calcolare la quantità di reagente eccedente destinata a rimanere inutilizzata al termine della reazione.

IN PRATICA... **M.1 Come identificare il reagente limitante**

Il fondamento concettuale

Il reagente limitante è quello che sarà consumato per intero, se la reazione arriva a completamento; tutti gli altri sono in eccesso. Poiché il reagente limitante è quello che appunto limita la quantità dei prodotti che può formarsi, la resa teorica si calcola in base alla quantità del reagente limitante.

Il procedimento

Vi sono due maniere di determinare l'identità del reagente limitante.

Metodo 1 Per stabilire se un reagente sia presente in misura sufficiente a reagire con l'altro ci si basa sul rapporto molare.

Fase 1 Si converte la massa di ciascun reagente nella quantità in moli, se necessario, sfruttando la massa molare.

Fase 2 Si sceglie uno dei reagenti e si utilizza la relazione stechiometrica per calcolare la quantità teorica del secondo reagente necessaria a completare la reazione con il primo.

Fase 3 Se la quantità effettiva del secondo reagente è maggiore di quella occorrente (cioè del valore calcolato nella fase 2), il secondo reagente è presente in eccesso, e il primo risulta limitante. Se la quantità effettiva del secondo reagente è minore di quella calcolata, esso reagirà interamente, quindi si configura come il reagente limitante, e il primo sarà quello in eccesso.

Questo metodo si trova applicato nell'Esempio M.2.

Metodo 2 Si calcola separatamente per ciascun reagente la resa molare teorica di uno dei prodotti applicando il procedimento indicato dall'inserto «In pratica…» L.1. Il reagente che produrrebbe la quantità più piccola di prodotto individua il reagente limitante.

Questo metodo è preferibile quando i reagenti sono più di due.

Fase 1 Si converte in moli la massa di ciascun reagente, se necessario, utilizzando la massa molare delle sostanze.

Fase 2 Si sceglie uno dei prodotti e, per ciascun reagente, si calcolano le moli di prodotto ottenibili.

Fase 3 Il reagente che fornirà la minima quantità di prodotto è quello limitante.

Questo metodo si trova applicato nell'Esempio M.3.

ESEMPIO M.2 **L'identificazione del reagente limitante**

Il carburo di calcio, CaC_2, reagisce con l'acqua formando idrossido di calcio e il gas infiammabile etino (acetilene), secondo la reazione $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$. La reazione era utilizzata un tempo per alimentare i fari delle biciclette e le lampade sugli elmetti dei minatori, poiché i reagenti sono facili da trasportare e l'acetilene brucia con una fiamma molto luminosa (dovuta alle particelle di carbonio incandescente che si formano). (a) Qual è il reagente limitante se 100 g di acqua reagiscono con 100 g di carburo di calcio? (b) Quale massa di etino è possibile produrre? (c) Quale massa del reagente eccedente residuerebbe, completata la reazione? Si supponga che il carburo di calcio sia puro e che la reazione giunga a completamento.

PREVISIONE Poiché la massa molare di CaC_2 è molto maggiore rispetto a quella di H_2O, potremmo sospettare che la quantità del carburo di calcio sia poca e che tale reagente sia quello limitante. D'altro canto, il rapporto molare della reazione indica che la quantità di H_2O richiesta è doppia rispetto a quella di CaC_2, per cui bisogna andare cauti con le previsioni.

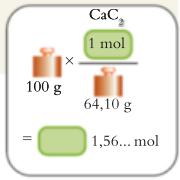
STRATEGIA Seguiamo il metodo 1 dell'inserto «In pratica…» M.1. Calcoliamo le masse molari utilizzando le informazioni riportate nella tavola periodica a p. XVI.

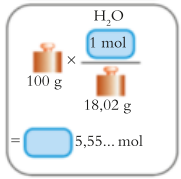
RISOLUZIONE

(a) ***Fase 1*** Si convertono le masse di ciascun reagente in una quantità in moli, utilizzando le masse molari: per CaC_2, 64,10 g·mol^{-1}; per H_2O, 18,02 g·mol^{-1}.

$$n(CaC_2) = \frac{100\ \text{g}}{64{,}10\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ CaC_2)^{-1}} = \frac{100}{64{,}10}\ \text{mol}\ CaC_2 = 1{,}56\ldots\ \text{mol}\ CaC_2$$

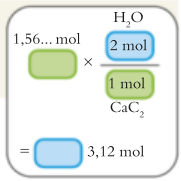
$$n(H_2O) = \frac{100\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ H_2O)^{-1}} = \frac{100}{18{,}02}\ \text{mol}\ H_2O = 5{,}55\ldots\ \text{mol}\ H_2O$$





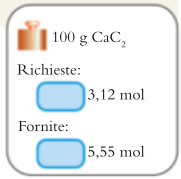
Fase 2 Si sceglie CaC_2 e si scrive la relazione stechiometrica 1 mol CaC_2 ≙ 2 mol H_2O per calcolare la quantità di H_2O necessaria per reagire con la quantità di CaC_2 disponibile.

$$n(H_2O) = (1{,}56\ldots\ \text{mol}\ CaC_2) \times \frac{2\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ CaC_2} = 1{,}56\ldots \times 2\ \text{mol}\ H_2O = 3{,}12\ \text{mol}\ H_2O$$



Fase 3 Si stabilisce quale dei reagenti è quello limitante.

Dato che occorrono 3,12 mol H_2O e vengono fornite 5,55 mol, il carburo di calcio può reagire per intero e costituisce quindi il reagente limitante; l'acqua è presente in eccesso.



(b) Poiché CaC_2 è il reagente limitante e 1 mol CaC_2 ≙ 1 mol C_2H_2, la massa dell'etino (massa molare 26,04 g·mol^{-1}) ottenibile è:

$$m(CaC_2) = (1{,}56\ldots\ \text{mol}\ CaC_2) \times \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_4}{1\ \text{mol}\ CaC_2} \times 26{,}04\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ C_2H_4)^{-1} = 40{,}6\ \text{g}$$

(c) Il reagente in eccesso è l'acqua. Visto che ne sono state messe a disposizione 5,55 mol e ne sono state consumate 3,12 mol, la quantità residua è (5,55 − 3,12) mol = 2,43 mol. Pertanto la massa di reagente in eccesso che rimane al termine della reazione è:

Massa di H_2O residua = (2,43 mol) × (18,02 g·mol^{-1}) = 43,8 g

CONCLUSIONE Il reagente limitante è CaC_2 (come previsto).

Autoesame M.2A (a) Identificate il reagente limitante nella reazione 6 Na(l) + Al_2O_3(s) ⟶ 2 Al(l) + 3 Na_2O(s) posto che si riscaldino 5,52 g di sodio con 5,10 g di Al_2O_3. (b) Quale massa di alluminio può essere prodotta? (c) Quale massa del reagente eccedente residuerà al termine della reazione?

[*Risposta*: (a) Sodio; (b) 2,16 g Al; (c) 1,02 g Al_2O_3]

Autoesame M.2B (a) Qual è il reagente limitante nella preparazione dell'urea dall'ammoniaca secondo la reazione 2 NH_3(g) + CO_2(g) ⟶ $OC(NH_2)_2$(s) + H_2O(l), posto che si disponga di 14,5 kg di ammoniaca contro 22,1 kg di diossido di carbonio? (b) Quale massa di urea può essere prodotta? (c) Quale massa di reagente eccedente residuerà al termine della reazione?

Esercizi correlati M.7, M.8, M.11, M.12

ESEMPIO M.3 Il calcolo della resa percentuale a partire dal reagente limitante

Uno stadio importante nel processo di purificazione dell'alluminio metallico è la produzione della criolite, Na_3AlF_6, da fluoruro d'ammonio, alluminato di sodio e idrossido di sodio in soluzione acquosa:

6 NH_4F(aq) + Na[Al(OH)$_4$](aq) + 2NaOH ⟶ Na_3AlF_6(s) + 6 NH_3(aq) + 6 H_2O(l)

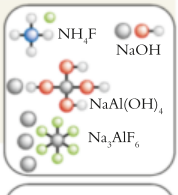
Sfortunatamente si formano sottoprodotti che riducono la resa della reazione. Nello studio dell'efficienza del processo in laboratorio, 100,0 g di NH_4F sono stati mescolati con 82,6 g di Na[Al(OH)$_4$] e 80,0 g di NaOH e si sono ottenuti 75,0 g di Na_3AlF_6. Qual è la resa percentuale della reazione?

PREVISIONE In questo caso, non è possibile fare previsioni sul risultato salvo affermare che la resa percentuale non potrà superare il 100%.

STRATEGIA Dapprima si individua il reagente limitante («In pratica…» M.1). Il reagente limitante determina la resa teorica della reazione, per cui lo si usa per calcolare la quantità teorica del prodotto secondo il metodo 2 dell'inserto «In pratica…» M.1. La resa percentuale è il rapporto tra la massa effettivamente prodotta e la massa teorica moltiplicato per 100%.

RISOLUZIONE

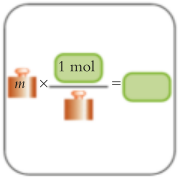
Fase 1 Si converte la massa di ciascun reagente in una quantità in moli utilizzando le masse molari delle sostanze, che sono NH_4F: 37,04 g·mol^{-1}, NaOH: 40,00 g·mol^{-1}, Na[Al(OH)$_4$]: 118,00 g·mol^{-1}, e Na_3AlF_6: 209,95 g·mol^{-1}, e applicando la relazione $n = m/M$.



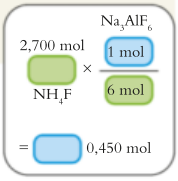
$$n(NH_4F) = \frac{100{,}0\ \text{g}}{37{,}04\ \text{g·(mol } NH_4F)^{-1}} = 2{,}700\ \text{mol } NH_4F$$

$$n(\text{Na[Al(OH)}_4\text{]}) = \frac{82{,}6\ \text{g}}{118{,}00\ \text{g·(mol Na[Al(OH)}_4\text{])}^{-1}} = 0{,}700\ \text{mol Na[Al(OH)}_4\text{]}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{80{,}0\ \text{g}}{40{,}00\ \text{g·(mol NaOH)}^{-1}} = 2{,}00\ \text{mol NaOH}$$

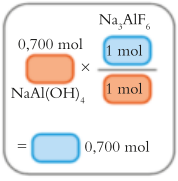


Fase 2 Per ciascun reagente si calcolano quante moli del prodotto (Na_3AlF_6) possono formarsi, utilizzando i seguenti rapporti molari per la reazione:
6 mol NH_4F ≙ 1 mol Na_3AlF_6
1 mol $NaAl(OH)_4$ ≙ 1 mol Na_3AlF_6
2 mol NaOH ≙ 1 mol Na_3AlF_6



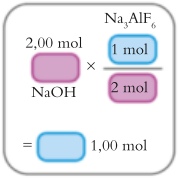
Da NH_4F:

$$n(Na_3AlF_6) = 2{,}700 \text{ mol } NH_4F \times \frac{1 \text{ mol } Na_3AlF_6}{6 \text{ mol } NH_4F}$$
$$= 0{,}450 \text{ mol } Na_3AlF_6$$



Da $NaAl(OH)_4$:

$$n(Na_3AlF_6) = 0{,}700 \text{ mol } NaAl(OH)_4 \times \frac{1 \text{ mol } Na_3AlF_6}{1 \text{ mol } NaAl(OH)_4}$$
$$= 0{,}700 \text{ mol } Na_3AlF_6$$



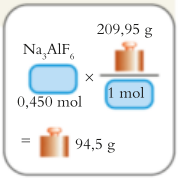
Da NaOH:

$$n(Na_3AlF_6) = 2{,}00 \text{ mol NaOH} \times \frac{1 \text{ mol } Na_3AlF_6}{2 \text{ mol NaOH}}$$
$$= 1{,}00 \text{ mol } Na_3AlF_6$$

NH_4F può formare solo 0,450 mol Na_3AlF_6, quindi è il reagente limitante.

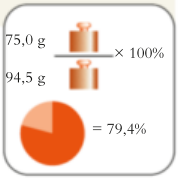
Si calcola la resa teorica di Na_3AlF_6 da $m = nM$.

$m(Na_3AlF_6) = 0{,}450 \text{ mol} \times 209{,}95 \text{ g·mol}^{-1} = 94{,}5 \text{ g}$



Si calcola la resa percentuale dall'Equazione 1.

$$\text{Resa percentuale di } Na_3AlF_6 = \frac{75{,}0 \text{ g}}{94{,}5 \text{ g}} \times 100\%$$
$$= 79{,}4\%$$



CONCLUSIONE Come previsto la resa (79,4%) è minore del 100% a causa della formazione di sottoprodotti.

Autoesame M.3A Nella sintesi dell'ammoniaca, qual è la resa percentuale di ammoniaca quando 100 kg di idrogeno reagiscono con 800 kg di azoto per formare 400 kg di ammoniaca nella reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$? [*Risposta*: 71,0%]

Autoesame M.3B Si supponga che 28 g di NO_2 reagiscano con 18 g di acqua per formare 22 g di acido nitrico e monossido di azoto secondo la reazione $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$. Qual è la resa percentuale in acido nitrico?

Esercizi correlati M.15, M.17, M.18, M.24

Il reagente limitante è, nel corso di una reazione, il reagente disponibile in quantità minore di quella richiesta dalla relazione stechiometrica tra i reagenti interessati.

M.3 L'analisi per combustione

Abbiamo visto nei *Fondamenti* F che una delle tecniche adoperate nei moderni laboratori di chimica per determinare la formula empirica è l'analisi per combustione. Si riscalda il campione e lo si lascia bruciare in una provetta mentre in essa fluisce un'abbondante corrente di ossigeno (Figura M.1). L'eccesso di ossigeno assicura che il campione funga da reagente limitante. L'idrogeno presente nel composto si trasforma tutto in acqua, il carbonio in diossido di carbonio. Nella versione moderna della tecnica i prodotti gassosi vengono separati per via cromatografica, e le loro quantità relative sono determinate misurando la conduttività termica (l'attitudine a condurre il calore) del gas che defluisce dall'apparato.

In presenza di un eccesso di ossigeno ciascun atomo di carbonio del composto finirà in una molecola di diossido di carbonio, quindi si scrive:

$$1 \text{ mol C del campione} \mathrel{\widehat{=}} 1 \text{ mol } CO_2 \text{ prodotta}$$

o, più concisamente, 1 mol C $\mathrel{\widehat{=}}$ 1 mol CO_2. Di conseguenza, misurando la massa di diossido di carbonio prodotta e convertendola in quantità di atomi C, si può trovare il numero di moli di atomi C del campione originario.

Analogamente, in presenza di un eccesso di ossigeno, ciascun atomo di idrogeno del composto contribuisce a formare acqua:

$$2 \text{ mol H del campione} \mathrel{\widehat{=}} 1 \text{ mol } H_2O \text{ prodotta}$$

o, più concisamente, 2 mol H $\mathrel{\widehat{=}}$ 1 mol H_2O. Pertanto, misurando la massa di acqua prodotta nella combustione del composto in eccesso di ossigeno, si può trovare la quantità di atomi H (in moli) presente nel campione.

Molti composti organici contengono anche ossigeno. Supponendo che il composto contenga solamente carbonio, idrogeno e ossigeno, la massa di quest'ultimo originariamente presente può essere dedotta sottraendo quelle del carbonio e dell'idrogeno costituenti il campione dalla massa originaria di quest'ultimo. Si convertirà poi la massa di ossigeno in quantità di atomi O (in moli) riferendosi alla massa molare degli atomi di ossigeno (16,00 $g \cdot mol^{-1}$).

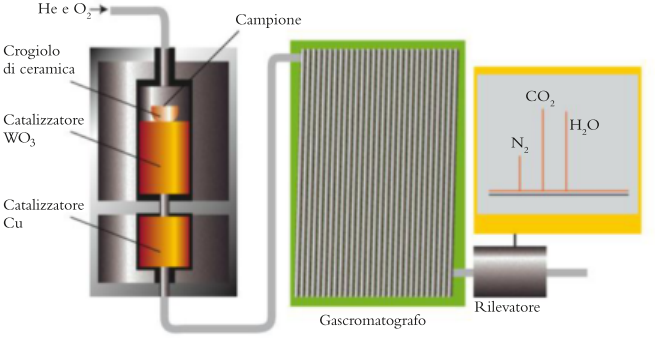


Figura M.1 L'apparato utilizzato nell'analisi per combustione. Si fa passare una miscela ossigeno-elio in un crogiolo di ceramica contenente il campione, che viene quindi ossidato. I gas prodotti sono fatti passare attraverso due filtri. Il catalizzatore WO_3 fa si che il CO eventualmente prodotto si ossidi a CO_2; Cu rimuove l'ossigeno in eccesso. Le masse dell'azoto, del diossido di carbonio e dell'acqua prodotti si ricavano separando i gas ottenuti e misurando la loro conduttività termica.

ESEMPIO M.4 La determinazione della formula empirica mediante analisi per combustione

Se diventerete chimici organici, quasi certamente durante il vostro lavoro utilizzerete l'analisi per combustione. Supponete di aver eseguito un'analisi per combustione su 1,621 g di un composto sintetizzato da poco noto per contenere solamente C, H e O. Le masse di acqua e di diossido di carbonio prodotte sono state rispettivamente 1,902 g e 3,095 g. Qual è la formula empirica del composto?

PREVISIONE È possibile avanzare ipotesi sulla formula empirica solo se si è eseguita una sintesi mirata a ottenere un composto specifico.

STRATEGIA Per stabilire le quantità di atomi di idrogeno e di carbonio del campione occorrono le relazioni stechiometriche fornite precedentemente; poi si convertiranno le moli in masse. La massa dell'ossigeno nel campione si otterrà sottraendo dalla massa del campione quella complessiva del carbonio e dell'idrogeno. La si convertirà poi in numero di moli di atomi O. Infine si esprimeranno i numeri relativi di atomi come formula empirica.

RISOLUZIONE Le masse molari sono:

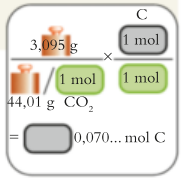
C: 12,01 g·mol^{-1}
CO_2: 44,01 g·mol^{-1}
H: 1,008 g·mol^{-1}
H_2O 18,02 g·mol^{-1}.

Il rapporto molare per la formazione di CO_2 è 1 mol C ≏ mol CO_2, quello per la formazione di H_2O è 2 mol H ≏ 1 mol H_2O.

Si converte la massa di CO_2 prodotta in moli di C nel campione.

$$n(\text{C}) = \frac{3{,}095\ \text{g}}{44{,}01\ \text{g}\cdot(\text{mol CO}_2)^{-1}} \times \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2}$$

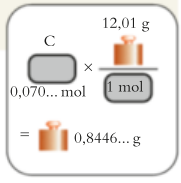
$$= \frac{3{,}095}{44{,}01}\ \text{mol C} = 0{,}070\ldots\ \text{mol C}$$



Si calcola la massa di carbonio nel campione da $m = nM$.

$$m(\text{C}) = \left(\frac{3{,}095}{44{,}01}\ \text{mol C}\right) \times 12{,}01\ \text{g}\cdot(\text{mol C})^{-1}$$

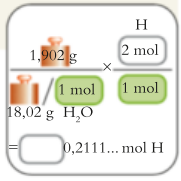
$$= 0{,}8446\ldots\ \text{g}$$



Si converte la massa di H_2O prodotta in quantità di H nel campione.

$$m(\text{H}) = \frac{1{,}902\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g}\cdot(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}} \times \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}}$$

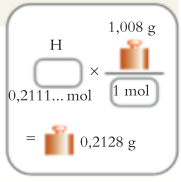
$$= \frac{1{,}902 \times 2}{18{,}02}\ \text{mol H} = 0{,}2111\ldots\ \text{mol H}$$



Si calcola la massa di H nel campione.

$$m(\text{H}) = (0{,}2111\ldots\ \text{mol H}) \times 1{,}008\ \text{g}\cdot(\text{mol H})^{-1}$$

$$= 0{,}2128\ \text{g}$$



Si trova la massa totale di C e di H.

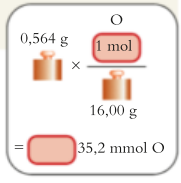
$$0{,}8446\ \text{g} + 0{,}2128\ \text{g} = 1{,}0574\ \text{g}$$

Si calcola la massa dell'ossigeno nel campione ricavandola dalla differenza tra la massa del campione e quella di C e di H.

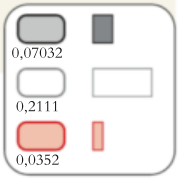
$$m(\text{O}) = 1{,}621\ \text{g} - 1{,}0574\ \text{g} = 0{,}564\ \text{g}$$

Si converte la massa di ossigeno in quantità di atomi di O.

$$n(\text{O}) = \frac{0{,}564\ \text{g}}{16{,}00\ \text{g}\cdot(\text{mol O})^{-1}} = 0{,}0352\ \text{mol O}$$

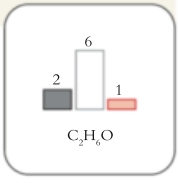


Si scrivono i rapporti tra le quantità di ciascun elemento nel campione. Tali rapporti equivalgono ai numeri relativi di atomi.



$$C:H:O = 0{,}07032:0{,}2111:0{,}0352$$

Si divide per il numero più piccolo (0,0352).



$$C:H:O = \frac{0{,}07032}{0{,}0352}:\frac{0{,}2111}{0{,}0352}:\frac{0{,}0352}{0{,}0352}$$
$$= 2{,}00:6{,}00:1{,}00$$

CONCLUSIONE La formula empirica del nuovo composto è C_2H_6O.

Autoesame M.4A Bruciando 0,528 g di saccarosio (composto di carbonio, idrogeno e ossigeno), si formano 0,306 g di acqua e 0,815 g di diossido di carbonio. Deducete la formula empirica del saccarosio.

[*Risposta*: $C_{12}H_{22}O_{11}$]

Autoesame M.4B Bruciando in atmosfera di ossigeno 0,236 g di aspirina (un composto di carbonio, idrogeno e ossigeno), si formano 0,519 g di diossido di carbonio e 0,0945 g di acqua. Ricavate la formula empirica dell'aspirina.

Esercizi correlati M.19-M.22

Nell'analisi per combustione le quantità di atomi C, H e O presenti nel campione di un composto (e quindi la sua formula empirica) si determinano in base alla massa di diossido di carbonio e di acqua prodotta dalla combustione del composto in eccesso di ossigeno.

Che cosa avete imparato in *Fondamenti* M?

Avete imparato che una relazione stechiometrica può essere utilizzata per prevedere la resa teorica di una reazione, ma che non tutte le rese raggiungono tale valore massimo; in alcuni casi, la quantità di un reagente limita la quantità del prodotto. Avete anche visto in che modo impiegare il concetto di resa teorica per determinare la formula empirica di un composto mediante analisi per combustione.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la resa teorica e la resa percentuale dei prodotti di una reazione conoscendo la massa del materiale di partenza (Esempio M.1).
- ☐ **2.** Identificare il reagente limitante di una reazione.
- ☐ **3.** Usare il reagente limitante per calcolare la resa in prodotto e la quantità di reagente eccedente che rimane al termine della reazione («In pratica…» M.1 ed Esempi M.2 e M.3).
- ☐ **4.** Determinare la formula empirica di un composto organico contenente carbonio, idrogeno e ossigeno mediante analisi per combustione (Esempio M.4).

FONDAMENTI M Esercizi

M.1 L'idrazina, N_2H_4, è un liquido oleoso impiegato come combustibile per razzi. Può essere preparata in acqua ossidando l'ammoniaca per opera degli ioni ipoclorito: $2\ NH_3(g) + ClO^-(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$. Quando 35,0 g di ammoniaca reagiscono con un eccesso di ioni ipoclorito, si formano 25,2 g di idrazina. Qual è la resa percentuale in idrazina?

M.2 Il vanadio è un metallo che può essere estratto dal suo ossido riscaldandolo in presenza di calcio: $V_2O_5(s) + 5\ Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2V(s) + 5\ CaO(s)$. Quando 150,0 kg di V_2O_5 vengono riscaldati insieme a calcio, si producono 36,7 kg di vanadio. Qual è la resa percentuale della reazione?

M.3 Quando si riscalda la calce, principalmente costituita da $CaCO_3$, si producono calce viva, CaO, e diossido di carbonio, in virtù della reazione $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$. Supponendo che siano stati prodotti 17,5 g di CO_2 per decomposizione termica di 42,73 g di $CaCO_3$, quale sarà la resa percentuale della reazione?

M.4 Il tricloruro di fosforo, PCl_3, è ottenuto dalla reazione tra fosforo bianco, P_4, e cloro: $P_4(s) + 6\ Cl_2(g) \longrightarrow 4\ PCl_3(g)$. Si è raccolto un campione di 180,5 g di PCl_3 dalla reazione di 49,91 g di P_4 con cloro in eccesso. Qual è stata la resa percentuale della reazione?

M.5 Risolvete questo esercizio senza utilizzare la calcolatrice. La reazione $6\ ClO_2(g) + 2\ BrF_3(l) \longrightarrow 6\ ClO_2F(s) + Br_2(l)$ viene eseguita impiegando 12 mol di ClO_2 e 5 mol di BrF_3. (a) Identificate il reagente in eccesso. (b) Determinate quante moli di ciascun prodotto si formeranno e quante moli del reagente in eccesso rimarranno inutilizzate.

M.6 Risolvete questo esercizio senza utilizzare la calcolatrice. La reazione $3\ N_2H_4(g) + 4\ ClF_3(g) \longrightarrow 12\ HF(g) + 3\ N_2(g) + 2\ Cl_2(g)$ viene eseguita impiegando 12 mol di N_2H_4 e 12 mol di ClF_3. (a) Identificate il reagente in eccesso. (b) Determinate quante moli di ciascun prodotto si formeranno e quante moli del reagente in eccesso rimarranno inutilizzate.

M.7 Il boro solido può essere estratto dall'ossido di boro mediante reazione con magnesio metallico ad alta temperatura. Il secondo prodotto della reazione è l'ossido di magnesio. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione. (b) Quale massa di boro si ottiene scaldando 125 kg di ossido di boro con 125 kg di magnesio?

M.8 Il cloruro di alluminio, un antitraspirante, è ottenuto per reazione dell'ossido di alluminio solido, del carbonio solido e del cloro gassoso. Nella reazione si forma anche monossido di carbonio. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione. (b) Quanto cloruro di alluminio si forma riscaldando 185 kg di ossido di alluminio con 25 kg di carbonio e 100 kg di cloro?

M.9 Il nitrato di rame(II) reagisce con idrossido di sodio per formare l'idrossido di rame(II), un precipitato azzurro chiaro. (a) Scrivete l'equazione ionica netta per la reazione. (b) Calcolate la massa massima di idrossido di rame(II) che può formarsi aggiungendo 2,00 g di idrossido di sodio a 80,0 mL di $Cu(NO_3)_2(aq)$ 0,500 M.

M.10 Il nitrato di cobalto (III) reagisce con il solfuro di sodio per formare solfuro di cobalto(III) solido. (a) Scrivete l'equazione ionica netta per la reazione. (b) Calcolate la massa massima di solfuro di cobalto(III) che può formarsi aggiungendo 3,00 g di solfuro di sodio a 65,0 mL di $Co(NO_3)_3(aq)$ 0,620 M.

M.11 Un recipiente di laboratorio contiene 5,77 g di fosforo bianco e 5,77 g di ossigeno. La prima reazione che si svolge è la formazione dell'ossido di fosforo(III), P_4O_6: $P_4(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$. Se l'ossigeno presente è sufficiente, esso potrà reagire ulteriormente con questo ossido dando l'ossido di fosforo(V), P_4O_{10}: $P_4O_6(s) + 2\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$. (a) Quale reagente risulta limitante ai fini della formazione di P_4O_{10}? Quale massa di P_4O_{10} si produce? (c) Quanti grammi di reagente in eccesso rimangono nel recipiente?

M.12 Si dispone dentro un crogiolo una miscela di 12,375 g di ossido di ferro(II) e di 6,144 g di alluminio metallico, introducendolo in un fornetto ad alta temperatura, dove ha luogo la riduzione dell'ossido: $3\ FeO(s) + 2\ Al(l) \longrightarrow 3\ Fe(l) + Al_2O_3(s)$. (a) Qual è il reagente limitante? (b) Determinate la massima quantità di ferro (in moli Fe) producibili. (c) Calcolate la massa di reagente in eccesso che rimane nel crogiolo.

M.13 Un tempo si faceva largo uso nell'industria dei bifenili policlorurati (PCB), fino a quando non si scoprì che comportavano gravi rischi per la salute e per l'ambiente. I PCB contengono esclusivamente carbonio, idrogeno e cloro. L'Aroclor 1254 è un PCB di massa molare 360,88 $g \cdot mol^{-1}$. La combustione di 1,52 g di Aroclor 1254 ha prodotto 2,224 g di CO_2; la combustione di 2,53 g ha prodotto 0,2530 g di H_2O. Quanti atomi di cloro contiene la molecola dell'Aroclor 1254?

M.14 Nella reazione tra idrogeno gassoso (H_2) e ossigeno gassoso (O_2) per formare vapor acqueo, quale si configura come reagente limitante in ciascuna delle seguenti situazioni? Qual è la massima quantità di vapor acqueo che si può ottenere in ciascun caso? Esprimete i risultati nelle unità di misura riportate tra parentesi. (a) 1,0 g di idrogeno gassoso e 1,0 mol $O_2(g)$ (in moli di H_2O); (b) 100 molecole di H_2 e 30 molecole di O_2 (in numero di molecole di H_2O).

M.15 L'alluminio metallico reagisce con il cloro gassoso per formare cloruro di alluminio. In una preparazione, 255 g di alluminio sono disposti in un recipiente contenente 535 g di cloro gassoso. Al termine della reazione, si sono formati 300 g di cloruro di alluminio. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione. (b) Quale massa di cloruro di alluminio si può ottenere dalle quantità indicate dei reagenti? (c) Qual è la resa percentuale del cloruro di alluminio?

M.16 Si è disposta in un recipiente di laboratorio una miscela di 4,94 g di fosfina pura all'85,0% e 0,110 kg di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (massa molare 249,68 $g \cdot mol^{-1}$). (a) Bilanciate l'equazione chimica della reazione che si svolge, data l'equazione scheletro: $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + PH_3(g) \longrightarrow Cu_3P_2(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O(l)$. (b) Denominate reagenti e prodotti. (c) Individuate il reagente limitante. (d) Calcolate la massa (in grammi) di Cu_3P_2 (massa molare 252,56 $g \cdot mol^{-1}$) prodotta, sapendo che la resa percentuale della reazione è 6,31%.

M.17 L'acido HA (dove A sta per un gruppo incognito di atomi) ha massa molare 231 $g \cdot mol^{-1}$. HA reagisce con la base XOH (massa molare 125 $g \cdot mol^{-1}$) per formare H_2O e il sale XA. In un esperimento, 2,45 g di HA reagirono con 1,50 g di XOH per formare 2,91 g di XA. Qual è la resa percentuale della reazione?

M.18 L'acido H_2A (dove A sta per un gruppo incognito di atomi) ha massa molare 168 $g \cdot mol^{-1}$. H_2A reagisce con la base XOH (massa molare 125 $g \cdot mol^{-1}$) per formare H_2O e il sale X_2A. In un esperimento, 1,20 g di H_2A reagirono con 1,00 g di XOH per formare 0,985 g di X_2A. Qual è la resa percentuale della reazione?

M.19 La sostanza stimolante del caffè e del tè è la caffeina, una sostanza avente massa molare 194 $g \cdot mol^{-1}$. Bruciando 0,376 g di caffeina si sono formati 0,682 g di diossido di carbonio, 0,174 g di acqua e 0,110 g di azoto. Determinate le formule empirica e molecolare della caffeina e formulate l'equazione della combustione.

M.20 La nicotina, alcaloide del tabacco, provoca nell'organismo un complesso insieme di effetti fisiologici. È noto che possiede massa molare 162 $g \cdot mol^{-1}$. Bruciando un campione di 0,385 g si sono ottenuti 1,072 g di diossido di carbonio, 0,307 g di acqua e 0,068 g di azoto. Quali sono le formule empirica e molecolare della nicotina? Formulate l'equazione della combustione.

M.21 Si trovò che un composto presente nel nucleo delle cellule umane è costituito da carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto. L'analisi per combustione di 1,35 g del composto portò alla formazione di 2,20 g di CO_2 e 0,901 g di H_2O. Analizzando un secondo campione di 0,500 g si ottennero 0,130 g di N_2. Qual è la formula empirica del composto?

M.22 Si trovò che un composto ottenuto come sottoprodotto della sintesi industriale dei polimeri è costituito da carbonio, idrogeno e iodio. Dall'analisi per combustione di 1,70 g del composto si ottennero 1,32 g di CO_2 e 0,631 g di H_2O. La percentuale in massa di iodio fu determinata convertendo lo iodio presente in 0,850 g del composto in 1,15 g di ioduro di piombo(II). Qual è la formula empirica del composto? Il composto potrebbe contenere ossigeno? Spiegate la vostra risposta.

M.23 Mescolando le soluzioni acquose di nitrato di calcio e di acido fosforico precipita un solido bianco. (a) Quale ne è la formula? (b) Quanti grammi di solido possono formarsi da 206 g di nitrato di calcio e 150 g di acido fosforico?

M.24 In laboratorio si possono generare piccole quantità di cloro gassoso facendo reagire l'ossido di manganese(IV) con l'acido cloridrico: $4\ HCl(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + MnCl_2(s) + Cl_2(g)$. (a) Quale massa di Cl_2 possono produrre 42,7 g di MnO_2 contando su un eccesso di HCl(aq)? (b) Quale volume di gas cloro (densità 3,17 $g \cdot L^{-1}$) sarà fornito dalla reazione di 300 mL di HCl(aq) 0,100 M con MnO_2 in eccesso? (c) Supponete che nella reazione del quesito (b) siano stati prodotti soltanto 150 mL di cloro; quale sarebbe la resa percentuale della reazione?

M.25 Oltre a permettere di stabilire la *composizione* elementare dei composti incogniti *puri*, l'analisi per combustione può servire a determinare proprio la *purezza* dei composti noti. Si è constatato che un campione di 2-naftolo, $C_{10}H_7OH$, utilizzato per preparare antiossidanti da incorporare nella gomma sintetica, era contaminato da piccole quantità di LiBr. L'analisi per combustione del campione ha fornito: C 77,48%, H 5,20%. Presupponendo che le sole specie presenti fossero il 2-naftolo e l'LiBr, calcolate la purezza percentuale in massa del campione.

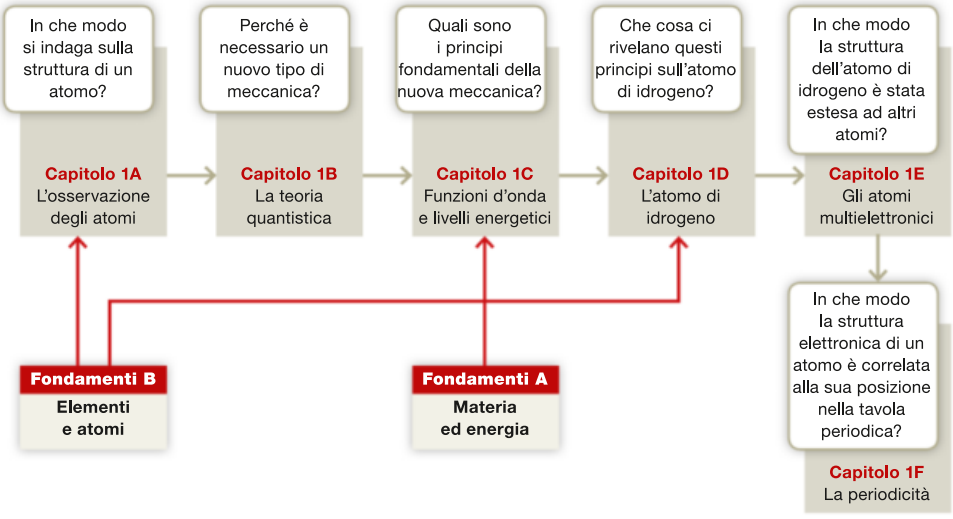
M.26 Un composto organico di formula $C_{14}H_{20}O_2N$ è stato ricristallizzato da 1,1,2,2-tetracloroetano, $C_2H_2Cl_4$. L'analisi per combustione del composto ha fornito: C 68,50%, H 8,18%. Essendo tali dati considerevolmente differenti da quelli prevedibili per $C_{14}H_{20}O_2N$ puro, si è esaminato il campione, trovando che conteneva una quantità significativa di 1,1,2,2-tetracloroetano. Supponendo che fossero presenti solamente questi due composti, quale risulta la purezza percentuale in massa di $C_{14}H_{20}O_2N$?

M.27 Tu-jin-pi è la scorza di una radice che la medicina tradizionale cinese utilizza per curare il «piede d'atleta». Uno degli ingredienti attivi del medicamento è l'acido pseudolarico A, notoriamente contenente carbonio, idrogeno e ossigeno. Volendo determinare la formula molecolare dell'acido pseudolarico A si sono bruciati 1,000 g del composto in un analizzatore elementare, ottenendo 2,492 g di CO_2 e 0,6495 g di H_2O. (a) Determinate le formula empirica del composto. (b) La massa molare è risultata 388,46 $g \cdot mol^{-1}$. Quale sarà la formula molecolare dell'acido pseudolarico A?

M.28 Un sottoprodotto industriale è costituito da C, H, O e Cl. Analizzando per combustione 0,100 g del composto sono stati prodotti 0,0682 g di CO_2 e 0,0140 g di H_2O. La composizione percentuale in massa di Cl nel composto è 55,0%. Quali sono la formula empirica e la formula molecolare?

FOCUS 1

Gli atomi



Gli atomi sono la moneta corrente della chimica. Quasi tutte le spiegazioni in chimica fanno riferimento agli atomi, e ben poca chimica può essere compresa prescindendo da essi. È pertanto essenziale comprenderne le caratteristiche.

Questo gruppo di capitoli fornisce le basi su cui si fonda la comprensione della struttura atomica. Per prima cosa, nel Capitolo 1A, vengono presi in esame gli esperimenti che hanno portato allo sviluppo dell'attuale modello atomico nucleare e potrete vedere come la spettroscopia ci sveli informazioni sulle energie degli elettroni posti intorno al nucleo di un atomo. Poi, nel Capitolo 1B, sono descritti gli esperimenti che hanno portato a sostituire la meccanica classica con la meccanica quantistica. Una volta fissate queste idee di base, nel Capitolo 1C viene introdotto l'importante concetto della funzione d'onda e alcune delle sue caratteristiche principali sono illustrate impiegando un sistema molto semplice, ma istruttivo.

Il Capitolo 1D passa agli atomi e inizia la trattazione con l'atomo più semplice tra tutti, l'atomo di idrogeno. Per costruire un modello accettabile dell'atomo di idrogeno è necessario trattare l'elettrone come un'onda e considerare le implicazioni dell'equazione di Schrödinger. La trattazione dell'atomo di idrogeno fornisce le basi per la discussione di atomi con più di un elettrone, svolta nel Capitolo 1E. Questa discussione, a sua volta, porta a comprendere la struttura della tavola periodica degli elementi, trattata nel Capitolo 1F: come arriverete a vedere, la tavola periodica è al centro dell'apprendimento della chimica.

CAPITOLO **1A**

L'osservazione degli atomi

In che modo si indaga sulla struttura di un atomo?

Perché è necessario un nuovo tipo di meccanica?

Capitolo 1A L'osservazione degli atomi → **Capitolo 1B** La teoria quantistica

● **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** Quasi tutte le spiegazioni dei fenomeni chimici si rifanno agli atomi: ecco perché è importante conoscere come si ottengono le informazioni sulla loro struttura e che cosa tali informazioni ci rivelano.

● **Che cosa dobbiamo già sapere?** Ci deve essere familiare la spiegazione introduttiva del modello nucleare dell'atomo (*Fondamenti* B).

John Dalton immaginava gli atomi come sfere prive di struttura, simili a minuscole biglie. Oggi sappiamo che gli atomi possiedono una loro struttura interna: a loro volta essi sono costituiti da **particelle subatomiche** ancora più minuscole. In questo libro ci limiteremo a indagare le tre principali particelle subatomiche: l'elettrone, il protone e il neutrone. Indagando la struttura interna degli atomi possiamo giungere a capire in che cosa un elemento differisce da un altro e a correlarne le proprietà alla sua struttura.

1A.1 Il modello nucleare dell'atomo

La prima prova sperimentale della struttura interna degli atomi venne da una scoperta del 1897. Il fisico inglese J. J. Thomson (**Figura 1A.1**) stava studiando i «raggi catodici», una radiazione che viene emessa quando si applica un'elevata differenza di potenziale (un voltaggio elevato) a due elettrodi metallici dentro un tubo di vetro posto sotto vuoto (**Figura 1A.2**). Osservando la direzione in cui questo raggio veniva deflesso, a causa dall'applicazione di un campo elettrico, Thomson dimostrò che i raggi catodici sono fasci di particelle dotate di carica negativa provenienti dall'interno degli atomi costituenti l'elettrodo di carica negativa, detto per l'appunto *catodo*. Thomson constatò anche che tali particelle cariche, che furono poi chiamate **elettroni**, erano identiche, qualunque metallo fosse adoperato come catodo, e concluse quindi che esse sono parte della struttura di *tutti* i possibili atomi.

Thomson riuscì a misurare il valore di e/m_e, il rapporto tra la quantità di carica dell'elettrone, e, e la massa dell'elettrone, m_e. Tuttavia, i valori di e e di m_e in quanto tali furono determinati solo quando ricercatori successivi, in particolare il fisico americano Robert Millikan, effettuarono gli esperimenti che consentirono di determinare la carica e. Millikan concepì un ingegnoso dispositivo che

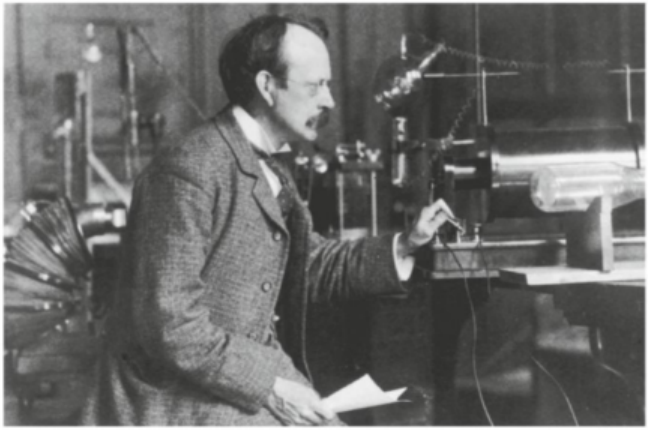


Figura 1A.1 Joseph John Thomson (1856-1949), con il dispositivo del quale si servì per scoprire l'esistenza dell'elettrone. (© Pictorial Press Ltd/ Alamy.)

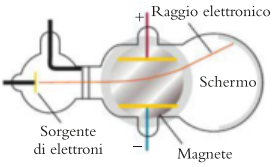


Figura 1A.2 Il dispositivo utilizzato da Thomson per studiare le proprietà dell'elettrone. Tra le due placche si stabilisce un campo elettrico e perpendicolarmente a esso si istaura un campo magnetico.

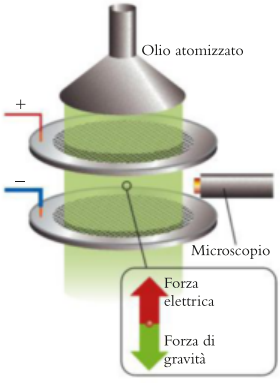


Figura 1A.3 Una rappresentazione schematica dell'esperimento di Millikan della goccia d'olio. L'olio è finemente nebulizzato in una camera contenente un gas elettricamente carico e la posizione di una gocciolina d'olio è seguita con l'ausilio di un microscopio. Le particelle cariche (ioni) si generano esponendo il gas ai raggi X. La caduta della gocciolina carica viene bilanciata dal campo elettrico.

permetteva di osservare minuscole gocce di olio caricate elettricamente (Figura 1A.3). Dalla forza del campo elettrico necessaria a compensare l'attrazione della gravità sulle goccioline, egli ricavò il valore della carica presente sulle particelle. Dato che ogni goccia legava più di un elettrone aggiunto, egli assunse che la carica di un elettrone coincidesse con il minimo aumento di carica tra due gocce. Il valore moderno, che viene ottenuto in un modo molto più sofisticato, è $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C. Una carica pari a $-e$ è considerata «una unità» di carica negativa, essendo e, detta **carica fondamentale**, «una unità» di carica positiva. La massa dell'elettrone fu calcolata combinando tale carica con il rapporto e/m_e misurato da Thomson, e risultò essere $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg.

Sebbene gli elettroni rechino una carica negativa, gli atomi nel loro insieme risultano neutri, perciò all'inizio del ventesimo secolo gli scienziati sapevano che ogni atomo doveva contenere anche una carica positiva sufficiente ad annullare quella negativa. Ma dove si trovava tale carica positiva? Thomson ipotizzò un modello dell'atomo simile all'impasto di un panettone, con un ammasso di materiale gelatinoso positivo nel quale gli elettroni si trovavano sospesi come l'uvetta, per l'appunto, in un panettone. Ulteriori osservazioni sperimentali confutarono questo modello nel 1908. Ernest Rutherford (Figura 1A.4) sapeva che taluni elementi, tra i quali il radon, emettono fasci di particelle positive che egli chiamò **particelle α**. Egli chiese a due suoi studenti, Hans Geiger e Ernest Marsden, di bombardare con le particelle α una lamina di platino dello spessore di pochi atomi (Figura 1A.5). Se gli atomi fossero stati effettivamente costituiti da grumi di una gelatina positiva, tutte le particelle α avrebbero facilmente at-

Si ricordi che C indica il coulomb, l'unità SI della carica elettrica (*Fondamenti* A).



Figura 1A.4 Ernest Rutherford (1871-1937) fu autore di numerose scoperte in merito alla struttura dell'atomo e al suo nucleo. (Prof. Peter Fowler/Science Source.)

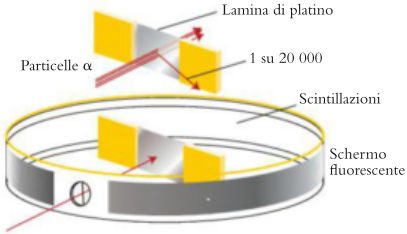


Figura 1A.5 Parte del dispositivo sperimentale utilizzato da Geiger e Marsden. Le particelle α provenienti da un campione gassoso di radon radioattivo furono dirette, attraverso un foro, in una camera cilindrica rivestita internamente di solfuro di zinco. Le particelle α colpivano una lamina di platino montata all'interno del cilindro e le loro deviazioni venivano misurate osservando lampi di luce (scintillazioni) laddove colpivano lo schermo. Circa una particella α su 20 000 risultava deviata con angoli molto ampi, la maggior parte invece attraversava la lamina senza subire deviazioni apprezzabili.

Per i loro esperimenti iniziali impiegarono una lamina di platino; successivamente sostituirono il platino con l'oro.

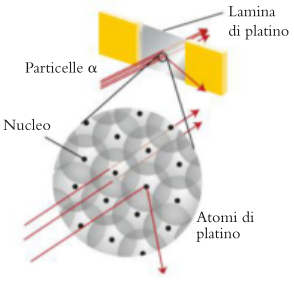


Figura 1A.6 Il modello atomico di Rutherford spiega perché la maggior parte delle particelle α attraversa la lamina di platino senza subire alcuna deviazione, mentre un numero estremamente limitato, costituito dalle particelle che colpiscono direttamente un nucleo, subisce deviazioni molto ampie. La maggior parte dell'atomo è costituita da spazio pressoché vuoto nel quale gli elettroni si distribuiscono in modo molto rado. Rispetto alla rappresentazione qui riportata, i nuclei sono molto più piccoli degli atomi qua e là cui appartengono.

traversato la carica positiva diffusa della lamina, deviando solo leggermente, di tanto in tanto, dal loro percorso.

Le osservazioni di Geiger e Marsden stupirono tutti. Le particelle α passavano quasi tutte, deviando eventualmente solo di pochissimo, ma una su 20 000 deviava di oltre 90°, e poche rimbalzavano addirittura nella direzione di provenienza. «Era quasi incredibile», affermò Rutherford, «come sparare un proiettile da 15 pollici contro un foglio di carta e vederselo rimbalzare addosso e colpirvi».

I risultati dell'esperimento di Geiger e Marsden condussero al **modello nucleare** dell'atomo, in base al quale l'atomo possiede un centro, puntiforme e denso, di carica positiva, il **nucleo**, attorniato da un grande volume di spazio pressoché interamente vuoto nel quale si distribuiscono gli elettroni. Rutherford pensò che una particella α che si trovasse a colpire direttamente uno dei minuscoli ma pesanti nuclei del platino ne venisse fortemente respinta e deviasse di un angolo ampio, come una palla da tennis che rimbalzasse contro una palla di cannone ferma (Figura 1A.6). Lavori successivi mostrarono che il nucleo di un atomo contiene particelle denominate **protoni**, ciascuna dotata di carica $+e$, responsabili della carica positiva, e particelle prive di carica, dette **neutroni**, con massa circa uguale a quella dei protoni. Poiché protoni e neutroni hanno massa simile mentre quella degli elettroni è molto minore (*Fondamenti* B), la massa di un atomo è pressoché interamente dovuta al suo nucleo. Il numero dei protoni presenti nel nucleo varia da un elemento all'altro e si dice **numero atomico**, Z, dell'elemento stesso. La carica complessiva di un nucleo avente numero atomico Z è $+Ze$ e, affinché gli atomi siano neutri, devono possedere lo stesso numero Z di elettroni, con una carica negativa totale di $-Ze$.

Secondo il modello nucleare dell'atomo tutta la carica positiva e quasi tutta la massa si concentrano nel minuscolo nucleo, il quale è circondato dagli elettroni, negativi. Il numero atomico coincide con il numero dei protoni presenti nel nucleo.

1A.2 La radiazione elettromagnetica

Per anni gli scienziati si sono arrovellati nel tentativo di spiegare la disposizione che gli Z elettroni adottano attorno al nucleo. Per indagare le strutture interne di oggetti piccoli come gli atomi gli scienziati effettuano osservazioni indirette basate sulle proprietà della luce che gli atomi emettono quando stimolati dal calore o da una scarica elettrica. L'analisi della luce emessa o assorbita dalle sostanze costituisce una branca vastissima della chimica detta **spettroscopia**.

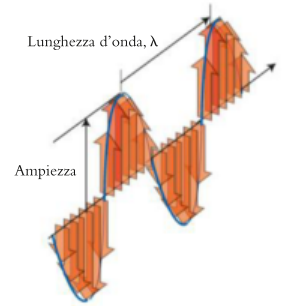


Figura 1A.7 Il campo elettrico della radiazione elettromagnetica oscilla nello spazio e nel tempo. Il disegno rappresenta un'«istantanea» dell'onda elettromagnetica in un momento dato. La lunghezza della freccia in un punto qualsiasi rappresenta la forza che il campo esercita in quel punto su una particella carica. La distanza tra un picco e quello successivo indica la lunghezza d'onda della radiazione e l'altezza dell'onda rispetto alla linea centrale è l'ampiezza.

La luce è una forma di **radiazione elettromagnetica** costituita dall'insieme di un campo elettrico e di un campo magnetico oscillanti (cioè varianti nel tempo) che procedono nel vuoto alla velocità di $3{,}00 \times 10^8\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$, ovvero a più di un miliardo di kilometri all'ora. Tale velocità si denota con c e si definisce «velocità della luce». La luce visibile è una forma di radiazione elettromagnetica, come lo sono le onde radio, le microonde e i raggi X. Tutte queste forme di radiazione trasferiscono energia da una regione all'altra dello spazio. Il calore che avvertiamo quando ci colpiscono i raggi solari viene trasportato fino a noi in forma di radiazione elettromagnetica.

Quando un raggio di luce oltrepassa un elettrone, il suo campo elettrico lo sospinge prima in un verso, poi in quello opposto più e più volte. In altre parole il campo oscilla sia nel verso sia nell'intensità (Figura 1A.7). Il numero dei cicli (oscillazioni complete di intensità e di verso partendo da quelli iniziali) al secondo si chiama **frequenza**, ν (la lettera greca ni) della radiazione. L'unità di misura della frequenza è 1 hertz (1 Hz) che vale 1 ciclo al secondo: $1\ \mathrm{Hz} = 1\ \mathrm{s^{-1}}$. La radiazione elettromagnetica di frequenza 1 Hz impiega un secondo a sospingere una carica in un verso e poi in quello opposto restituendole la collocazione iniziale. La frequenza della radiazione elettromagnetica che percepiamo come luce visibile è prossima a 10^{15} Hz, il che vuol dire che, mentre passa per un dato punto, il suo campo elettrico muta di verso circa mille trilioni (10^{15}) di volte al secondo.

Una istantanea dell'onda di radiazione elettromagnetica avanzante nello spazio avrebbe l'aspetto della Figura 1A.7. L'onda è caratterizzata dalla sua ampiezza

e dalla sua lunghezza d'onda. L'**ampiezza** è l'altezza dell'onda rispetto all'asse orizzontale centrale. Il quadrato di tale ampiezza determina l'**intensità** (cioè, la luminosità) della radiazione. La **lunghezza d'onda**, λ (la lettera greca lambda) è la distanza tra un picco e quello successivo. Immaginiamo ora che l'onda della Figura 1A.7 sfrecci alla sua velocità effettiva, quella della luce, c. Se la lunghezza d'onda è molto breve, per un dato punto passerà un grandissimo numero di oscillazioni complete (Figura 1A.8a); se essa è lunga, la luce viaggerà sempre alla velocità c, ma per lo stesso punto passerà un numero minore di oscillazioni complete (Figura 1A.8b). Una lunghezza d'onda breve corrisponde a una radiazione di frequenza elevata e viceversa. La relazione precisa è:

$$\underbrace{\lambda}_{\text{lunghezza d'onda}} \times \underbrace{\nu}_{\text{frequenza}} = \underbrace{c}_{\text{velocità della luce}} \qquad (1)$$

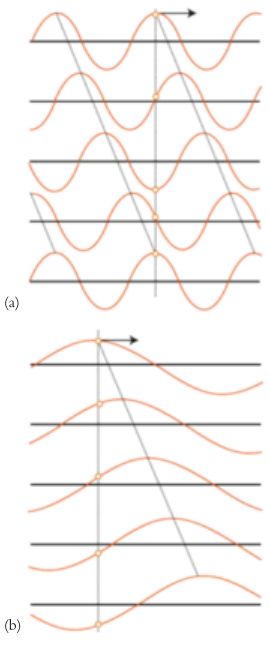


Figura 1A.8 (a) Radiazione di lunghezza d'onda corta: la linea verticale mostra come il campo elettrico muti marcatamente in cinque istanti successivi. (b) Negli stessi cinque istanti il campo elettrico di una radiazione di lunghezza d'onda maggiore muta assai meno. La freccia orizzontale sulle immagini più in alto mostra che in entrambi i casi l'onda ha percorso la stessa distanza. La radiazione di lunghezza d'onda corta presenta frequenza più alta e viceversa.

ESEMPIO 1A.1 **Calcolare la lunghezza d'onda della luce di frequenza nota**

L'arcobaleno si forma quando le lunghezze d'onda della luce solare sono rifratte (deviate) secondo angoli diversi. Quando la luce del sole attraversa le goccioline di pioggia, minore è la lunghezza d'onda della radiazione e maggiore sarà l'angolo secondo cui il suo cammino viene deviato. Quale colore della luce ha lunghezza d'onda minore, la luce rossa di frequenza $4{,}3 \times 10^{14}$ Hz o la luce blu di frequenza $6{,}4 \times 10^{14}$ Hz?

PREVISIONE Poiché le onde con lunghezza d'onda elevata presentano minori oscillazioni nel passaggio attraverso un dato punto, una lunghezza d'onda elevata si associa a una frequenza bassa. Pertanto, poiché la luce rossa ha una frequenza più bassa rispetto alla luce blu, ci si aspetta che abbia una lunghezza d'onda maggiore.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 1 per convertire la frequenza nella lunghezza d'onda.

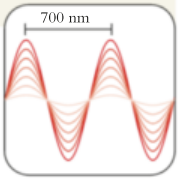
RISOLUZIONE

Per la luce rossa: da $\lambda\nu = c$ si scrive $\lambda = c/\nu$, da cui

$$\lambda = \frac{\overbrace{2{,}998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}^{c}}{4{,}3 \times 10^{14}\ \underbrace{\text{s}^{-1}}_{\text{Hz}}} = \frac{2{,}998 \times 10^8}{4{,}3 \times 10^{14}}\ \text{m}$$

$$= 7{,}0 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

(o 700 nm, con 2 cifre significative)

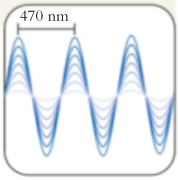


Per la luce blu: da $\lambda\nu = c$ si scrive $\lambda = c/\nu$, da cui

$$\lambda = \frac{\overbrace{2{,}998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}^{c}}{6{,}4 \times 10^{14}\ \underbrace{\text{s}^{-1}}_{\text{Hz}}} = \frac{2{,}998 \times 10^8}{6{,}4 \times 10^{14}}\ \text{m}$$

$$= 4{,}7 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

(o 470 nm, con 2 cifre significative)



CONCLUSIONE Come previsto, alla luce rossa corrisponde lunghezza d'onda maggiore (700 nm) rispetto che alla luce blu (470 nm).

Autoesame 1A.1A Calcolate la lunghezza d'onda della luce dei semafori cittadini nel momento in cui cambiano di colore. Supponete che la luce emessa presenti le seguenti frequenze: verde, $5{,}75 \times 10^{14}$ Hz; giallo, $5{,}15 \times 10^{14}$ Hz; rosso, $4{,}27 \times 10^{14}$ Hz.

[*Risposta*: verde, 521 nm; giallo, 582 nm; rosso 702 nm]

Autoesame 1A.1B Quale lunghezza d'onda spetta a una stazione radio che trasmette a 98,4 MHz?

Esercizi correlati 1A.7-1A.10

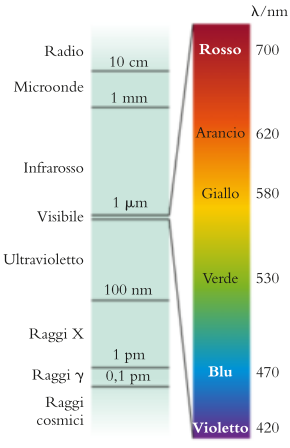


Figura 1A.9 Lo spettro elettromagnetico e la denominazione delle sue regioni. La regione che intendiamo come «luce visibile» si estende per un campo di lunghezze d'onda molto ristretto. Le regioni non sono state rappresentate in scala.

Tabella 1.A1

Tipo, frequenza e lunghezza d'onda delle radiazioni elettromagnetiche*

Tipo di radiazione	Frequenza/ (10^{14} Hz)	Lunghezza d'onda† (nm)	Energia del fotone/ (10^{-19} J)
Raggi X e raggi γ	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
Ultravioletta	8,6	350	5,7
Luce visibile violetta	7,1	420	4,7
blu	6,4	470	4,2
verde	5,7	530	3,8
gialla	5,2	580	3,4
arancio	4,8	620	3,2
rossa	4,3	700	2,8
Infrarossa	3,0	1000	2,0
Microonde e onde radio	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

* Le frequenze, le lunghezze d'onda e le energie sono valori tipici dell'intervallo corrispondente a ciascuna regione dello spettro.
† 2 cifre significative.

Le diverse lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica corrispondono alle diverse regioni dello spettro (vedi Tabella 1A.1). La lunghezza d'onda della luce visibile ha valori prossimi a 500 nm. I nostri occhi percepiscono la radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda compresa tra 700 nm (luce rossa) e 400 nm (luce violetta), chiamata **luce visibile**; la frequenza della luce visibile ne determina il colore. La luce bianca è una miscela di tutte le lunghezze d'onda della luce visibile. Non è noto se vi sia un limite inferiore alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica (Figura 1A.9). La **radiazione ultravioletta** presenta frequenza superiore a quella della luce violetta; la sua lunghezza d'onda è minore di 400 nm. Questa componente nociva della radiazione solare è responsabile delle scottature e dell'abbronzatura, ma distruggerebbe qualsiasi forma di vita sulla Terra se non fosse in larga misura filtrata dallo strato di ozono. La **radiazione infrarossa**, che percepiamo come calore, presenta frequenza inferiore e lunghezza d'onda maggiore della luce rossa; la lunghezza d'onda supera gli 800 nm circa. Le microonde, sfruttate dal radar e dai forni a microonde, hanno lunghezze d'onda che si situano nel campo millimetri-centimetri.

Il colore della luce dipende dalla frequenza e dalla corrispondente lunghezza d'onda; la radiazione di lunghezza d'onda maggiore presenta frequenza minore e viceversa.

1A.3 Gli spettri atomici

Quando una corrente elettrica attraversa un campione di idrogeno a bassa pressione, questo emette luce. L'idrogeno, di per sé, non può condurre l'elettricità, ma un campo elettrico intenso strappa elettroni dalle molecole H_2. Di conseguenza, esse si spezzano per formare un «plasma» di ioni H^+ ed elettroni che conduce la corrente. Gli elettroni, quasi immediatamente, si legano nuovamente agli ioni H^+ per formare atomi di idrogeno eccitati energeticamente. Tali atomi eccitati si liberano rapidamente dell'energia eccedente emettendo radiazione elettromagnetica, poi si ricombinano formando nuovamente le molecole H_2.

Facendo passare la luce bianca attraverso un prisma si ottiene uno spettro luminoso continuo (Figura 1A.10a), perché la luce bianca consiste di tutte le lunghezze d'onda della radiazione visibile; invece, se passa per il prisma la luce emessa dagli atomi di idrogeno eccitati, si constata che la radiazione è costituita da un certo numero di componenti o **righe spettrali** (Figura 1A.10b). La riga più brillante (656 nm) è rossa, e gli atomi eccitati del gas brillano di tale luce rossa. Essi emettono anche radiazione ultravioletta e infrarossa, invisibili all'occhio umano, ma rilevabili elettronicamente e fotograficamente.

Il primo a riconoscere un andamento regolare delle righe nella regione visibile dello spettro fu Joseph Balmer, un maestro di scuola svizzero. Nel 1885 egli notò che la frequenza di tutte le righe allora conosciute si poteva riprodurre mediante l'espressione

$$\lambda \propto \frac{n^2}{n^2 - 4} \qquad n = 3, 4, \ldots$$

O Anche se 500 nm vale solo la metà di un millesimo di millimetro (tanto che siamo *appena* in grado di immaginarlo), si tratta di una lunghezza molto maggiore del diametro degli atomi, che si aggira in media intorno a 0,2 nm.

O Le teorie moderne ipotizzano che il nostro concetto di spazio venga meno sulla scala di 10^{-34} m, che potrebbe costituire il limite inferiore della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica.

O Le componenti di varia frequenza o lunghezza d'onda sono dette *righe* perché nei primi esperimenti di spettroscopia si faceva passare la radiazione emessa dal campione per una fenditura e poi attraverso un prisma; successivamente si metteva a fuoco l'immagine della fenditura su una lastra fotografica, sulla quale appariva come una riga.

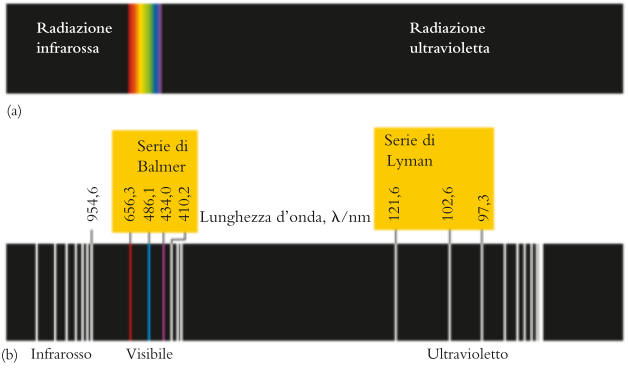


Figura 1A.10 (a) Lo spettro infrarosso, visibile e ultravioletto. (b) Lo spettro completo dell'idrogeno atomico. Le righe spettrali sono state assegnate a vari gruppi detti serie, due delle quali vengono qui riportate con i rispettivi nomi.

Poco dopo lo spettroscopista svedese Johannes Rydberg propose una forma della precedente espressione che si dimostrò molto più utile:

$$\frac{1}{\lambda} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n = 3,4, \ldots$$

Questa espressione si estende facilmente a giustificare le altre serie di righe che furono scoperte di lì a poco, semplicemente sostituendo 2^2 con 3^2, 4^2 e così via. La forma moderna dell'espressione più generale è spesso scritta in termini della frequenza $\nu = c/\lambda$ come

$$\nu = \mathcal{R}\left\{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right\} \qquad n_1 = 1, 2, \ldots, \qquad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots \qquad (\mathbf{2})$$

Qui $\mathcal{R}$ è una costante empirica (cioè determinata sperimentalmente) che oggi va sotto il nome di **costante di Rydberg**, il cui valore è $3,29 \times 10^{15}$ Hz. La **serie di Balmer** è l'insieme delle righe per cui $n_1 = 2$ (e $n_2 = 3, 4, \ldots$). La **serie di Lyman**, un insieme di righe nella regione dell'ultravioletto, ha $n_1 = 1$ (e $n_2 = 2, 3, \ldots$).

ESEMPIO 1A.2 **L'identificazione di una riga nello spettro dell'idrogeno**

Potete immaginarvi l'eccitazione di Rydberg, quando si rese conto che la formula da lui elaborata rendeva conto di tutte le righe spettrali note nello spettro dell'atomo di idrogeno. Calcolate la lunghezza d'onda della radiazione emessa dall'atomo di idrogeno quando $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$. Identificate nella Figura 1A.10b la riga spettrale.

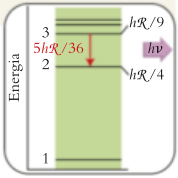
PREVISIONE Poiché $n_1 = 2$, la lunghezza d'onda dovrebbe corrispondere a una delle righe della serie di Balmer.

STRATEGIA La frequenza della riga è data dall'Equazione 2; la si converte nella lunghezza d'onda tramite l'Equazione 1.

RISOLUZIONE

Dall'Equazione 2 con $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$,

$$\nu = \mathcal{R}\left\{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right\} = \frac{5}{36}\mathcal{R}$$



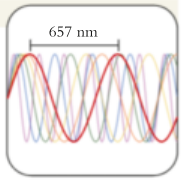
Da $\lambda\nu = c$ si ha

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{5\mathcal{R}/36} = \frac{36c}{5\mathcal{R}}$$

Sostituendo i dati:

$$\lambda = \frac{36 \times \overbrace{(2{,}998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}^{c}}{5 \times \underbrace{(3{,}29 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1})}_{\mathcal{R}}}$$

$$= 6{,}57 \times 10^{-7}\ \text{m} = 657\ \text{nm}$$



CONCLUSIONE Tale lunghezza d'onda, 657 nm, corrisponde nello spettro alla riga rossa della serie di Balmer, come previsto.

Autoesame 1A.2A Ripetete il calcolo per $n_1 = 2$ e $n_2 = 4$ e identificate la riga spettrale nella Figura 1A.10b.

[*Risposta*: 486 nm; riga blu]

Autoesame 1A.2B Ripetete il calcolo per $n_1 = 2$ e $n_2 = 5$ e identificate la riga spettrale nella Figura 1A.10b.

Esercizi correlati 1A.13-1A.16

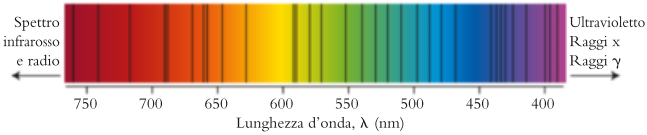


Figura 1A.11 Un vapore di atomi attraversato dalla luce bianca assorbe la radiazione alle frequenze corrispondenti all'energia di eccitazione degli atomi. Riportiamo qui una piccola porzione dello spettro solare, nella quale gli atomi appartenenti ai gusci esterni hanno assorbito la radiazione dovuta all'incandescenza sottostante. Molte delle righe sono ascrivibili all'idrogeno, e dimostrano che tale elemento è presente nei gusci esterni più freddi del Sole.

Facendo attraversare dalla luce bianca un vapore costituito da atomi di un dato elemento, quello che osserviamo è lo **spettro di assorbimento**, una serie di righe scure su uno spettro altrimenti continuo (Figura 1A.11). Le righe di assorbimento riproducono le frequenze di quelle osservabili nello spettro di emissione e suggeriscono che un atomo può *assorbire* solo radiazioni di quelle stesse frequenze. Agli spettri di assorbimento ricorrono gli astronomi per identificare gli elementi presenti negli strati esterni delle stelle.

La presenza di righe spettrali nello spettro di emissione suggerisce che l'energia di un elettrone all'interno di un atomo sia limitata a una serie di valori discreti, detti **livelli energetici**, e che la riga scaturisca come conseguenza di una **transizione**, cioè un cambiamento di stato, tra due livelli energetici consentiti. La differenza di energia tra due livelli è pari a quella che viene sottratta dalla radiazione elettromagnetica emessa dall'atomo. Stando così le cose, dalla formula di Rydberg si può allora prevedere che le energie permesse siano proporzionali a $\mathcal{R}/n^2$, per cui la differenza di energia tra due stati coinvolti in una transizione dovrebbe essere data da un'espressione somigliante al membro destro della formula di Rydberg (Equazione 2). Ma per quale ragione la frequenza della radiazione emessa dovrebbe essere proporzionale a tale differenza energetica? Per di più, come si giustifica il valore che assume la costante di Rydberg? Queste importanti domande sono l'argomento del Capitolo 1B.

Il fatto che si osservino righe spettrali distinte suggerisce che nell'atomo un elettrone possa avere solo certe energie.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto che esperimenti di dispersione delle particelle hanno mostrato che un atomo è costituito da un minuscolo nucleo, puntiforme e massiccio, circondato da Z elettroni, dove Z è il numero atomico dell'elemento. Avete anche imparato che la radiazione elettromagnetica è un'onda con una frequenza e una lunghezza d'onda caratteristiche, che viaggia nello spazio alla velocità c. La spettroscopia atomica è l'analisi delle frequenze della luce emessa o assorbita dagli atomi, e l'osservazione delle righe spettrali suggerisce fortemente che negli atomi l'energia sia limitata a una serie di valori discreti.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere gli esperimenti che condussero alla formulazione del modello nucleare dell'atomo (Paragrafo 1A.1).
- ☐ **2.** Calcolare la lunghezza d'onda o la frequenza della luce in base alla relazione $\lambda\nu = c$ (Esempio 1A.1).
- ☐ **3.** Calcolare la lunghezza d'onda di una transizione nell'atomo di idrogeno in base alla formula di Rydberg (Esempio 1A.2).

CAPITOLO 1A Esercizi

1A.1 All'epoca in cui J. J. Thomson compì i propri esperimenti sui raggi catodici la natura dell'elettrone era controversa. Taluni lo consideravano una forma di radiazione, simile alla luce; altri ritenevano che l'elettrone avesse natura di particella. A sostegno dell'uno e dell'altro punto di vista si adducevano osservazioni effettuabili sui raggi catodici. Spiegate in quale modo le seguenti proprietà dei raggi catodici depongono a favore del modello ondulatorio o di quello particellare dell'elettrone. (a) Essi attraversano le lamine metalliche. (b) Viaggiano a velocità inferiore a quella della luce. (c) Proiettano l'ombra degli oggetti interposti sulla loro traiettoria. (d) Vengono deviati dal proprio percorso passando tra piastre caricate elettricamente.

1A.2 Originariamente J. J. Thomson parlò dei raggi prodotti nel suo dispositivo (vedi Figura 1A.2) come dei «raggi canale». Il raggio canale viene deviato attraversando la regione posta tra i poli del magnete e colpisce lo schermo fosforescente. Si trova che il rapporto Q/m (con Q carica e m massa) delle particelle costituenti il raggio canale è $2{,}410 \times 10^7$ C·kg^{-1}. Catodo e anodo del dispositivo sono fatti di litio e il tubo contiene elio. Sulla base dei dati nella tavola periodica a p. XVI identificate le particelle (e la loro carica) che costituiscono i raggi canale. Spiegate il vostro ragionamento.

1A.3 Quale dei seguenti eventi si verifica quando la frequenza di una radiazione elettromagnetica diminuisce? Spiegate il vostro ragionamento.
(a) La velocità della radiazione diminuisce.
(b) La lunghezza d'onda della radiazione diminuisce.
(c) L'entità della variazione del campo elettrico in un dato punto diminuisce.
(d) L'energia della radiazione aumenta.

1A.4 Quale delle seguenti affermazioni relative allo spettro elettromagnetico è corretta? Spiegate il vostro ragionamento.
(a) I raggi X viaggiano più velocemente della radiazione infrarossa perché possiedono energia maggiore.
(b) La lunghezza d'onda della radiazione visibile diminuisce quando il suo colore passa da blu a verde.
(c) La frequenza di una radiazione infrarossa avente lunghezza d'onda $1{,}0 \times 10^3$ nm è la metà di quella delle onde radio con lunghezza d'onda di $1{,}0 \times 10^6$ nm.
(d) La frequenza di una radiazione infrarossa avente lunghezza d'onda $1{,}0 \times 10^3$ nm è il doppio di quella delle onde radio con lunghezza d'onda di $1{,}0 \times 10^6$ nm.

1A.5 Ordinate i seguenti tipi di fotoni di radiazione elettromagnetica secondo l'energia crescente: raggi γ, luce visibile, radiazione ultravioletta, microonde, raggi X.

1A.6 Ordinate i seguenti tipi di fotoni di radiazione elettromagnetica secondo la frequenza crescente: luce visibile, onde radio, radiazione ultravioletta, radiazione infrarossa.

1A.7 (a) La frequenza della luce violetta è $7{,}1 \times 10^{14}$ Hz. Qual è la lunghezza d'onda (in nanometri) della luce violetta? (b) Quando un fascio di elettroni colpisce un blocco di rame, vengono emessi raggi X con frequenza di $2{,}0 \times 10^{18}$ Hz. Qual è la lunghezza d'onda (in picometri) di questi raggi X?

1A.8 (a) Le onde radio di una stazione FM sono generate a 99,3 MHz. Qual è la lunghezza d'onda a cui trasmette questa stazione? (b) I radioastronomi impiegano onde a 1420 MHz per osservare le nubi interstellari di atomi di idrogeno. Qual è la lunghezza d'onda di queste radiazioni?

1A.9 Un giovane studente ha avuto di recente una giornata davvero piena di impegni. Ogni sua attività quel giorno (dalla lettura, alle radiografie dentali, alla preparazione del popcorn nel microonde, alla lampada solare) ha comportato l'impiego di radiazioni appartenenti a differenti regioni dello spettro elettromagnetico. Completate la tabella sottostante associando a ogni evento il tipo appropriato di radiazione.

Frequenza	Lunghezza d'onda	Energia del fotone	Evento
$8{,}7 \times 10^{14}$ Hz			
		$3{,}3 \times 10^{-19}$ J	
300 MHz			
	2,5 nm		

1A.10 Un giovane studente ha impiegato vari tipi di radiazione elettromagnetica nel recarsi al ristorante per il pranzo (osservare la luce rossa di un semaforo mutare, ascoltare la radio, essere oltrepassato da un raggio gamma vagante dello spazio siderale nell'attimo in cui varcava la soglia del ristorante e per finire prendere il cibo da un banco scaldato con luce infrarossa). Completate la tabella sottostante associando a ogni evento il tipo appropriato di radiazione.

Frequenza	Lunghezza d'onda	Energia del fotone	Evento
		$2{,}7 \times 10^{-19}$ J	
	999 mm		
$5{,}9 \times 10^{19}$ Hz			
	155 cm		

1A.11 Nello spettro dell'idrogeno atomico le varie righe si raggruppano generalmente in serie (per esempio la serie di Balmer, di Lyman, di Paschen, come mostra la Figura 1A.10). Che cos'hanno in comune le righe di una certa serie che ne giustifichi logicamente il raggruppamento?

1A.12 Quale delle seguenti transizioni nell'atomo di idrogeno genererà un fotone con la maggiore energia? Spiegate la vostra risposta.
(a) Da $n = 6$ a $n = 5$; (b) da $n = 4$ a $n = 3$;
(c) da $n = 2$ a $n = 1$.

1A.13 (a) Applicate la formula di Rydberg dell'idrogeno atomico per calcolare la lunghezza d'onda relativa alla transizione da $n = 2$ a $n = 1$. (b) Come si chiama la serie spettroscopica alla quale appartiene tale transizione? (c) Con l'ausilio della Tabella 1A.1 determinate la regione dello spettro nella quale ricade la transizione.

1A.14 (a) Applicate la formula di Rydberg dell'idrogeno atomico per calcolare la lunghezza d'onda relativa alla transizione da $n = 3$ a $n = 1$. (b) Come si chiama la serie spettroscopica alla quale appartiene tale transizione? (c) Con l'ausilio della Tabella 1A.1 determinate la regione dello spettro nella quale ricade la transizione.

1A.15 Nello spettro ultravioletto dell'idrogeno atomico si osserva una riga a 102,6 nm. Determinate i valori di n per i livelli energetici iniziale e finale dell'elettrone durante l'emissione di energia che provoca questa riga spettrale.

1A.16 Nello spettro dell'idrogeno atomico si osserva una riga violetta a 434 nm. Determinate i valori di n per i livelli energetici iniziale e finale dell'elettrone durante l'emissione di energia che provoca questa riga spettrale.

1A.17 I livelli energetici degli ioni monoelettronici idrogenoidi di numero atomico Z differiscono da quelli dell'idrogeno per un fattore Z^2. Provate a prevedere la lunghezza d'onda della transizione da $n = 2$ a $n = 1$ in He^+.

1A.18 Alcuni laser funzionano eccitando gli atomi di un elemento e facendoli urtare con quelli di un secondo elemento, ai quali trasferiscono la loro energia di eccitazione. Tale trasferimento è massimamente efficiente quando nelle due specie l'intervallo tra i livelli energetici è lo stesso. In base all'informazione fornita dall'esercizio 1A.17, esistono transizioni di He^+ (comprese quelle che muovono dagli stati eccitati) eccitabili da collisioni con l'atomo di idrogeno eccitato avente un elettrone nel livello $n = 2$?

CAPITOLO **1B**

La teoria quantistica

In che modo si indaga sulla struttura di un atomo? → Perché è necessario un nuovo tipo di meccanica? → Quali sono i principi fondamentali della nuova meccanica?

Capitolo 1A L'osservazione degli atomi → **Capitolo 1B** La teoria quantistica → **Capitolo 1C** Funzioni d'onda e livelli energetici

Verso la fine del diciannovesimo secolo, le perplessità degli scienziati andavano sempre più aumentando: si acquisivano informazioni sulla radiazione elettromagnetica che non trovavano spiegazioni nell'ambito della meccanica classica e le righe dello spettro dell'idrogeno, di cui abbiamo parlato nel Capitolo 1A, rimanevano un grande rompicapo irrisolto. Poi, dal 1900 in avanti, furono elaborate varie proposte fantasiose e dal 1927 l'enigma fu risolto, ma solo per essere sostituito da altri persino più intriganti.

● **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** Le proprietà degli elettroni negli atomi e nelle molecole, che stanno alla base di tutta la chimica, possono essere comprese solo alla luce della meccanica quantistica.

● **Che cosa dobbiamo già sapere?** Ci devono essere familiari i concetti di energia cinetica, energia potenziale ed energia totale (*Fondamenti* A).

1B.1 Radiazione, quanti e fotoni

Un indizio importante in merito alla natura della radiazione elettromagnetica discende dall'osservazione degli oggetti sottoposti a riscaldamento. Riscaldato a temperature elevate, un oggetto brilla sempre di più (è il fenomeno dell'**incandescenza**), e il colore della luce che emette passa dal rosso all'arancio e al giallo, e infine al bianco. Queste sono osservazioni *qualitative*; per studiare l'effetto *quantitativamente* si è dovuto misurare l'intensità della radiazione a ogni singola lunghezza d'onda e reiterare le misure a varie temperature. Tali esperimenti hanno provocato una delle più straordinarie rivoluzioni mai verificatesi in campo scientifico.

La Figura 1B.1 illustra una parte dei risultati sperimentali. L'«oggetto caldo» è noto come **corpo nero** (anche se può trovarsi a brillare al calor bianco!), e il nome significa che l'oggetto non privilegia alcuna lunghezza d'onda, nel senso di assorbire o emettere di preferenza una particolare lunghezza d'onda. Le curve della Figura 1B.1 mostrano l'intensità della **radiazione di corpo nero**, emessa a diverse lunghezze d'onda da un corpo nero riscaldato a una serie di temperature. Si noti che con l'aumentare della temperatura, il massimo nell'intensità della radiazione emessa si sposta verso lunghezze d'onda minori.

> **Riflessione** Per quale ragione un oggetto metallico sottoposto a riscaldamento diviene dapprima rosso incandescente e successivamente bianco?

Due dati sperimentali cruciali sulla radiazione di corpo nero furono scoperti negli ultimi anni del diciannovesimo secolo. Nel 1879 Josef Stefan indagò sulla crescente brillantezza del corpo nero durante il riscaldamento e constatò che l'intensità totale della radiazione emessa su tutte le lunghezze d'onda aumenta secondo la quarta potenza della temperatura assoluta (Figura 1B.2). Tale relazione quantitativa va oggi sotto il nome di **legge di Stefan-Boltzmann** e si formula abitualmente così

$$\text{intensità totale} = \text{costante} \times T^4 \qquad (\mathbf{1a})$$

Il valore sperimentale della costante è $5{,}67 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$, dove W sta per watt ($1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J \cdot s^{-1}}$). Dopo alcuni anni, nel 1893, Wilhelm Wien prese in esame lo spostamento del colore della radiazione di corpo nero all'aumentare della temperatura, e scoprì che la lunghezza d'onda corrispondente al massimo di intensità, λ_{max}, è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta, $\lambda_{max} \propto 1/T$ (ciò significa che all'aumentare di T diminuisce la lunghezza d'onda del picco

> Un corpo nero emette e assorbe un'ampia gamma di radiazioni perché gli atomi e i loro elettroni mostrano un comportamento «collettivo» in cui vi è sovrapposizione tra le energie di numerose transizioni, anziché presentare le transizioni discrete (cioè, distinte) caratteristiche dei singoli atomi.

> La denominazione legge di Stefan-Boltzmann è un riconoscimento del contributo teorico di Ludwig Boltzmann.

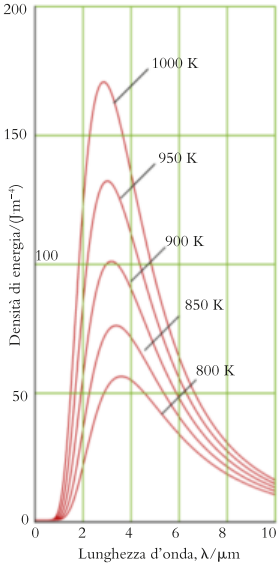


Figura 1B.1 L'intensità della radiazione emessa da un corpo nero in funzione della lunghezza d'onda. Aumentando la temperatura, l'energia totale emessa (l'area sottostante la curva) aumenta bruscamente, e la massima intensità di emissione si sposta verso le lunghezze d'onda minori. (Per ottenere l'energia in un volume V e alle lunghezze d'onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$ occorre moltiplicare la densità dell'energia per V e per $\Delta\lambda$).

a massima intensità), per cui $\lambda_{max} \times T$ = costante (Figura 1B.3). Oggi tale risultato quantitativo va sotto il nome di **legge di Wien**, e si formula di norma

$$T\lambda_{max} = \text{costante} \qquad \textbf{(1b)}$$

Il valore empirico (cioè sperimentale) della costante è 2,9 mm· K.

ESEMPIO 1B.1 **Determinare la temperatura dalla radiazione del corpo nero**

Gli astronomi sono spesso molto interessati a conoscere le temperature delle stelle (compreso il Sole), perché questo dato fornisce un'indicazione delle loro dimensioni, composizione ed età. L'intensità massima della radiazione solare si colloca a 490 nm. Qual è la temperatura superficiale del Sole?

PREVISIONE Dovremmo essere consapevoli del fatto che gli oggetti bianchi incandescenti abbiano temperature di migliaia di gradi.

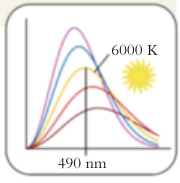
STRATEGIA Si applica la legge di Wien nella forma T = costante/λ_{max}.

RISOLUZIONE

Da T = costante/λ_{max},

$$T = \frac{\overbrace{2{,}9 \times 10^{-3}\ \text{m·K}}^{2{,}9\ \text{mm·K}}}{\underbrace{4{,}90 \times 10^{-7}\ \text{m}}_{490\ \text{mm}}} = \frac{2{,}9 \times 10^{-3}}{4{,}90 \times 10^{-7}}\ \text{K}$$

$$= 5{,}9 \times 10^{3}\ \text{K}$$



CONCLUSIONE La temperatura della superficie del Sole è di circa 5900 K, in accordo con le nostre previsioni.

Autoesame 1B.1A Nel 1965 si è scoperto che l'universo è pervaso da una radiazione elettromagnetica che presenta il suo massimo a 1,05 mm (nella regione delle microonde). Qual è la temperatura dello spazio «vuoto»?

[*Risposta*: 2,76 K]

Autoesame 1B.1B La gigante rossa costituisce lo stadio tardivo dell'evoluzione di una stella. Mediamente il massimo della lunghezza d'onda, situato a 700 nm, mostra che la gigante rossa si raffredda mentre sta morendo. Qual è la temperatura superficiale della gigante rossa?

Esercizi correlati 1B.11-1B.14

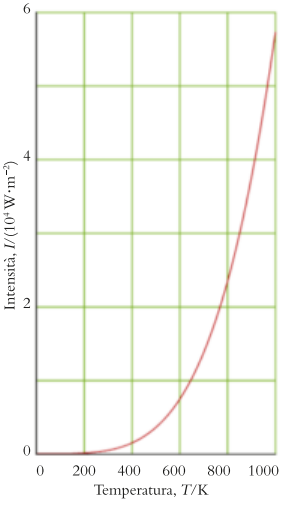


Figura 1B.2 L'intensità totale della radiazione emessa da un corpo nero riscaldato aumenta con la quarta potenza della temperatura, per cui un corpo a 1000 K emette 120 volte più energia che a 300 K.

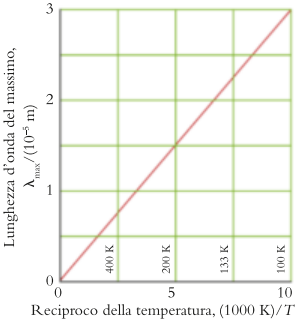


Figura 1B.3 Quando la temperatura si innalza (1/T diminuisce), la lunghezza d'onda della massima emissione si sposta verso valori minori.

Per gli scienziati del diciannovesimo secolo, l'unico modo per giustificare le leggi della radiazione di corpo nero consisteva nell'impiegare la fisica classica (che aveva sempre avuto un grande successo), cioè la teoria del moto sviluppata da Newton due secoli prima, per dedurne le caratteristiche. Con loro disappunto essi scoprirono però che le caratteristiche dedotte non combaciavano con le osservazioni, e il peggio di tutto era la **catastrofe ultravioletta**: la fisica classica prevedeva che a qualsiasi temperatura diversa dallo zero ogni corpo nero dovesse emettere un'intensa radiazione ultravioletta e perfino raggi X e raggi γ! Secondo la fisica classica, qualunque oggetto caldo avrebbe dovuto devastare l'ambiente con una radiazione di alta frequenza, e perfino il corpo umano, con i suoi 37 °C, avrebbe dovuto brillare nel buio. Per essere precisi, il buio non avrebbe dovuto nemmeno esistere.

L'idea che avrebbe risolto il problema fu concepita nel 1900 dal fisico tedesco Max Planck, il quale propose che lo scambio di energia tra la materia e la radiazione avvenisse per **quanti**, o pacchetti discreti di energia. Planck centrò l'attenzione sugli elettroni «caldi», in rapida oscillazione, degli atomi del corpo nero, e il suo concetto fondamentale fu che una particella carica oscillante alla frequenza ν possa scambiare energia con l'ambiente solo in forma di pacchetti di grandezza

$$E = h\nu \qquad (2)$$

La costante h, detta oggi **costante di Planck**, vale $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s. Se l'atomo in oscillazione cede all'ambiente una energia E, si rivelerà una radiazione di frequenza $\nu = E/h$.

Riflessione Per quale ragione la radiazione ultravioletta è molto più dannosa per i tessuti viventi della radiazione infrarossa?

L'ipotesi di Planck implica che la radiazione di frequenza ν possa essere generata solo a patto che l'oscillatore di quella frequenza abbia potuto acquistare l'energia minima necessaria a porlo in oscillazione, energia che poi verrà riemessa sotto forma di un pacchetto di radiazioni elettromagnetiche di energia $h\nu$. A bassa temperatura non vi è energia sufficiente a stimolare oscillazioni di frequenza molto elevata, per cui l'oggetto non produrrà radiazione ultravioletta, che è appunto di frequenza elevata. La conseguenza è che le curve di intensità della Figura 1B.1 tenderanno ad attenuarsi alle frequenze alte (lunghezze d'onda brevi), e la catastrofe ultravioletta è evitata. Al contrario, nell'ambito della fisica classica si presupponeva che un oscillatore potesse oscillare con qualsiasi energia e che quindi, anche a basse temperature, potessero contribuire all'energia emessa oscillatori ad alta frequenza. L'ipotesi ha avuto successo anche sotto l'aspetto *quantitativo*, perché Planck fu in grado di applicarla a dimostrazione delle leggi di Stefan-Boltzmann e di Wien. Egli fu anche in grado di calcolare la variazione dell'intensità con la lunghezza d'onda, e ottenne una curva che concordava quasi esattamente con i dati sperimentali.

Per giungere a questa teoria Planck fu costretto a confutare la fisica classica, che non pone limiti inferiori alla quantità di energia trasferibile da un corpo a un altro. Al contrario, egli propose che l'energia si trasferisce in pacchetti discreti ma, per giustificare questa clamorosa rivoluzione, occorrevano ulteriori prove. Tali prove vennero dall'**effetto fotoelettrico**, cioè dall'emissione di elettroni da parte di un metallo la cui superficie sia esposta alla radiazione ultravioletta (Figura 1B.4). Le osservazioni sperimentali erano queste:

1. non vengono emessi elettroni a meno che la radiazione non raggiunga una frequenza superiore a un certo valore soglia caratteristico del metallo;
2. gli elettroni vengono emessi immediatamente, quale che sia l'intensità della radiazione;
3. l'energia cinetica degli elettroni emessi aumenta linearmente con la frequenza della radiazione incidente.

È utile sapere che... si dice che una proprietà y «varia linearmente con x» se la relazione tra y e x può essere scritta come $y = b + mx$, con b e m costanti. Quando $y = mx$ (vale a dire, $b = 0$), si dice che y «è proporzionale a x».

O In realtà, Planck combatté per anni per mantenere in vita la meccanica classica, credendo che la sua introduzione del quanto fosse un puro espediente matematico. Spesso si attribuisce a Einstein l'aver dimostrato la realtà fisica della quantizzazione ma lo stesso scienziato rimase a lungo dubbioso su questa teoria.

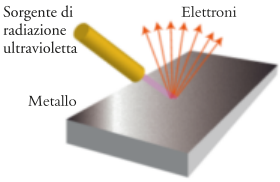


Figura 1B.4 Un metallo illuminato con luce ultravioletta emette elettroni, posto che la frequenza incidente superi una frequenza di soglia che è caratteristica del metallo.

Albert Einstein trovò la spiegazione di tali osservazioni e, così facendo, mutò profondamente il concetto di campo elettromagnetico. Egli propose che la radiazione elettromagnetica sia costituita di particelle, che più tardi furono chiamate **fotoni**. Ciascun fotone può essere considerato come un pacchetto di energia, e l'energia di un singolo fotone è correlata con la frequenza della radiazione dall'Equazione 2 ($E = h\nu$). Per esempio, i fotoni ultravioletti sono più energetici di quelli della luce visibile, che corrispondono a frequenze più basse. Secondo tale modello fotonico della radiazione elettromagnetica, si può immaginare un raggio di luce rossa come un fascio di fotoni di una particolare energia, la luce gialla come un fascio di fotoni di energia maggiore e la luce verde come un fascio di fotoni di energia ancora maggiore. È importante notare che l'*intensità* della radiazione indica il *numero* di fotoni presenti, laddove $E = h\nu$ misura l'*energia* di ciascun singolo fotone.

ESEMPIO 1B.2 **Calcolare l'energia di un fotone**

Molte reazioni chimiche vengono causate dalla luce: si pensi per esempio alla fotosintesi, per la produzione dei carboidrati, all'abbronzatura provocata dalla componente ultravioletta della radiazione solare, e ai drammatici eventi molecolari che avvengono negli strati superiori dell'atmosfera. Per comprendere questi processi, i chimici devono sapere quanta energia viene trasferita a una molecola quando un fotone collide con essa. Qual è (a) l'energia di un fotone di luce blu di frequenza $6{,}4 \times 10^{14}$ Hz e (b) l'energia di una mole di fotoni della stessa frequenza?

PREVISIONE Dalla Tabella 1A.1 potete vedere che l'energia di un fotone di luce blu dovrebbe essere circa 4×10^{-19} J.

STRATEGIA (a) Si applica l'Equazione 2 per trovare l'energia di una luce di una data frequenza. (b) Si moltiplica l'energia di un fotone per il numero che corrisponde a una mole di elettroni, vale a dire per la costante di Avogadro (*Fondamenti* E).

RISOLUZIONE

(a) Da E(1 fotone) $= h\nu$,

$$E(\text{1 fotone}) = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}) \times (6{,}4 \times 10^{14}\ \text{Hz}) = 4{,}2 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

(b) Da E(per mole di fotoni) $= N_A E$(1 fotone)

$$E\ (\text{per mole di fotoni}) = (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (4{,}2 \times 10^{-19}\ \text{J}) = 2{,}5 \times 10^{5}\ \text{J·mol}^{-1}, \text{ ossia } 250\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Per ricavare l'energia in (a) si è applicato 1 Hz = 1 s^{-1}, così 1 J·s × Hz = 1 J·s × s^{-1} = 1 J.

CONCLUSIONE Le energie sono in linea con i valori attesi secondo la Tabella 1A.1.

Autoesame 1B.2A Quale energia corrisponde a un fotone di luce gialla di frequenza $5{,}2 \times 10^{14}$ Hz?

[*Risposta*: $3{,}4 \times 10^{-19}$ J]

Autoesame 1B.2B Quale energia corrisponde a un fotone di luce arancione di frequenza $4{,}8 \times 10^{14}$ Hz?

Esercizi correlati 1B.5-1B.8

Fate attenzione a non confondere il simbolo v della velocità e il simbolo ν della frequenza (la lettera greca ni).

Le caratteristiche dell'effetto fotoelettrico si spiegano facilmente pensando alla radiazione elettromagnetica come a un flusso di fotoni. Se la radiazione incidente ha frequenza ν, è costituita da un fascio di fotoni di energia $h\nu$, destinati a urtare gli elettroni nel metallo. L'energia necessaria ad allontanare un elettrone dalla superficie di un metallo è detta **funzione lavoro** del metallo stesso e si denota Φ (la lettera greca phi maiuscola). Se l'energia del fotone non raggiunge quella necessaria ad allontanare un elettrone dal metallo stesso, l'elettrone non sarà espulso, quale che sia l'intensità della radiazione (da quest'ulti-

ma dipende la velocità con cui arrivano i fotoni). Se, invece, l'energia del fotone, $h\nu$, è maggiore di Φ, allora sarà espulso un elettrone avente energia cinetica $E_K = 1/2\ m_e v^2$, pari alla differenza tra l'energia del fotone entrante e la funzione lavoro: $E_K = h\nu - \Phi$ (Figura 1B.5). Ne discende che

$$\underbrace{\tfrac{1}{2}m_e v^2}_{\text{energia cinetica dell'elettrone espulso}} = \underbrace{h\nu}_{\text{energia apportata dal fotone}} - \underbrace{\Phi}_{\text{energia necessaria a liberare l'elettrone}} \qquad (3)$$

Che cosa ci dice questa equazione? Poiché l'energia cinetica degli elettroni espulsi varia linearmente con la frequenza, il grafico dell'energia cinetica in funzione della frequenza della radiazione fornita dovrebbe avere aspetto simile a quello di Figura 1B.6, una retta con pendenza h, uguale per qualsiasi metallo, e intercetta estrapolata con l'asse verticale a $-\Phi$, diversa da metallo a metallo. L'intercetta con l'asse orizzontale (corrispondente a energia cinetica zero dell'elettrone espulso) sarà sempre Φ/h.

La teoria di Einsten ha dato la seguente interpretazione dell'effetto fotoelettrico:

1. Un elettrone può abbandonare il metallo solo a condizione di avere ricevuto dal fotone, durante la collisione, almeno una certa energia minima pari alla funzione lavoro Φ. La frequenza della radiazione deve pertanto raggiungere almeno un valore minimo, se si vuole che gli elettroni vengano espulsi. Tale frequenza minima dipende dalla funzione lavoro e, conseguentemente, dall'identità del metallo (Figura 1B.6).
2. Posto che il fotone possieda l'energia sufficiente, dalla collisione discende l'immediata espulsione dell'elettrone.
3. L'energia cinetica dell'elettrone espulso dal metallo aumenta linearmente con la frequenza della radiazione incidente secondo l'Equazione 3.

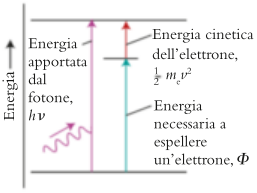


Figura 1B.5 Nell'effetto fotoelettrico un fotone di energia $h\nu$ colpisce la superficie di un metallo, il quale ne assorbe l'energia. Se l'energia del fotone è maggiore della funzione lavoro, Φ, del metallo, l'elettrone avrà assorbito energia sufficiente a svincolarsi dal metallo. L'energia cinetica dell'elettrone espulso coincide con la differenza tra l'energia del fotone entrante e la funzione lavoro: $1/2\ m_e v^2 = h\nu - \Phi$.

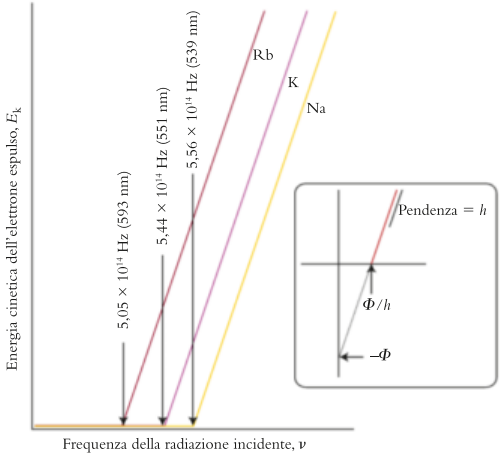


Figura 1B.6 Quando i fotoni colpiscono un metallo non vengono espulsi elettroni a meno che la radiazione incidente non abbia una frequenza superiore a un valore caratteristico del metallo. L'energia cinetica degli elettroni espulsi varia linearmente con la frequenza della radiazione incidente. L'inserto mostra la relazione della pendenza e delle due intersezioni con i parametri dell'Equazione 3.

ESEMPIO 1B.3 **L'analisi dell'effetto fotoelettrico**

State sviluppando un rivelatore di radiazioni da impiegare su una navicella spaziale e decidete di impiegare un sottile strato di potassio metallico per individuare alcuni tipi di radiazioni elettromagnetiche. Dovete quindi fare delle stime delle proprietà fisiche implicate. La velocità di un elettrone emesso dalla superficie di un campione di potassio a opera di un fotone è 668 km·s^{-1}. (a) Qual è l'energia cinetica dell'elettrone espulso? (b) La funzione lavoro del potassio è 2,29 eV. Qual è la lunghezza d'onda della radiazione che ha causato la fotoespulsione

dell'elettrone? (c) Qual è la lunghezza d'onda massima della radiazione elettromagnetica che può causare l'espulsione di un elettrone dal campione di potassio?

PREVISIONE Potete prevedere soltanto che la lunghezza d'onda impiegata (quesito b) deve essere minore o uguale alla più lunga lunghezza d'onda della radiazione che può espellere elettroni dal potassio (quesito c), dato che la lunghezza d'onda maggiore corrisponde ai fotoni con l'energia minima richiesta per l'espulsione.

STRATEGIA (a) Si trova l'energia cinetica del protone espulso da $E_K = 1/2\ m_e v^2$. Per usare le unità SI (che è spesso una strategia sensata, ai fini dei calcoli) si converte la velocità in metri al secondo. (b) L'energia dell'elettrone espulso è uguale alla differenza tra l'energia della radiazione incidente e l'energia della funzione lavoro (Equazione 3). Il fotone deve possedere energia sufficiente a espellere l'elettrone dalla superficie (funzione lavoro) e a conferirgli la velocità di 668 km·s^{-1}. Si converte il valore della funzione lavoro in joule e si applica l'equazione 2 per determinare il valore di $h\nu$ del fotone. Quindi si applica $\lambda\nu = c$ per convertire quell'energia in lunghezza d'onda. I fattori di conversione e le costanti fondamentali sono riportate alla fine del volume. (c) La massima lunghezza d'onda della radiazione è quella che risulta quando l'energia cinetica dell'elettrone è nulla.

RISOLUZIONE

(a) Da $E_k = 1/2 m_e v^2$,

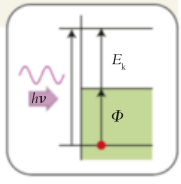
$$E_k = \tfrac{1}{2} \times \overbrace{(9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg})}^{m_e} \times \left(\overbrace{6{,}68 \times 10^{5}\ \text{m·s}^{-1}}^{v}\right)^2$$

$$= 2{,}03\ldots \times 10^{-19}\ \overbrace{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}^{\text{J}}$$

(b) Si converte la funzione lavoro da elettronvolt in joule.

$$2{,}29\ \text{eV} \times \frac{1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}}{1\ \text{eV}} = 3{,}67\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Da $1/2\ m_e v^2 = h\nu - \Phi$, $h\nu = \Phi + 1/2\ m_e v^2 = \Phi + E_k$



$$h\nu = \overbrace{3{,}67\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}}^{\Phi} + \overbrace{2{,}03\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}}^{E_k}$$

$$= 5{,}70\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}$$

così

$$\nu = \frac{5{,}70\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}}{h}$$

$$= \frac{5{,}70\ldots \times 10^{-19}\ \text{J}}{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}} = \frac{5{,}70\ldots \times 10^{-19}}{6{,}626 \times 10^{-34}}\ \text{s}^{-1}$$

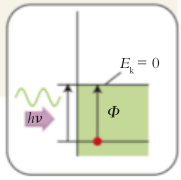
$$= 8{,}60\ldots \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

Ora si utilizza $\lambda = c/\nu$:

$$\lambda = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m·s}^{-1}}{\underbrace{8{,}60\ldots \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}}_{\nu}}$$

$$= 3{,}48 \times 10^{-7}\ \text{m (ovvero 348 nm)}$$

(c) Per trovare la massima lunghezza d'onda della radiazione in grado di espellere un elettrone, si pone $E_k = 0$ nell'Equazione 3, così $h\nu = \Phi$, e quindi, $\lambda = ch/\Phi$.



$$\lambda = \frac{(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m·s}^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s})}{3{,}67 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

$$= \frac{(2{,}998 \times 10^{8}) \times (6{,}626 \times 10^{-34})}{3{,}67 \times 10^{-19}}\ \text{m}$$

$$= 5{,}41 \times 10^{-7}\ \text{m (ovvero 541 nm)}$$

CONCLUSIONE Come atteso, la lunghezza d'onda della radiazione impiegata (quesito b) è inferiore alla massima lunghezza d'onda in grado di espellere un elettrone dal potassio (quesito c).

Autoesame 1B.3A La funzione lavoro dello zinco è 3,63 eV. Qual è la massima lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica in grado di espellere un elettrone dallo zinco?

[*Risposta*: 342 nm]

Autoesame 1B.3B La velocità di un elettrone espulso dalla superficie di un campione di zinco a opera di un fotone è 785 $km \cdot s^{-1}$. (a) Qual è l'energia cinetica dell'elettrone espulso? (b) La funzione lavoro dello zinco è 3,63 eV. Qual è la lunghezza d'onda della radiazione che causa la fotoespulsione dell'elettrone?

Esercizi correlati 1B.15, 1B.16

L'esistenza dei fotoni e la relazione che lega l'energia e la frequenza di un fotone aiutano a rispondere a una delle domande poste dallo spettro dell'atomo di idrogeno. Al termine del Capitolo 1A abbiamo ipotizzato che le righe spettrali scaturiscano da una transizione tra due livelli energetici. Ora possiamo vedere che se quella quantità di energia è sottratta da un fotone, allora la frequenza di una singola riga si correla con la differenza di energia tra i due livelli coinvolti nella transizione (Figura 1B.7):

$$h\nu = E_{sup} - E_{inf} \qquad (4)$$

Questa relazione è nota come **condizione della frequenza di Bohr**. Se le energie a destra nell'espressione sono ciascuna proporzionale a $h\mathcal{R}/n^2$, allora con questa equazione possiamo giustificare la formula di Rydberg. Resta da spiegare perché le energie abbiano questa forma, ma dobbiamo riconoscere che abbiamo già fatto un bel passo in avanti.

La ricerca effettuata sulla radiazione di corpo nero condusse Planck a ipotizzare la quantizzazione della radiazione elettromagnetica. L'effetto fotoelettrico fornisce una prova della natura particellare della radiazione elettromagnetica.

1B.2 Il dualismo onda-particella della materia

L'effetto fotoelettrico depone fortemente a favore della visione della radiazione elettromagnetica come costituita da fotoni, il cui comportamento è quello di particelle. E tuttavia vi sono numerosissime prove che la radiazione elettromagnetica si comporta come un'onda! La più convincente è rappresentata dal fenomeno della **diffrazione**, la figura di intensità alte e basse generata da un oggetto posto lungo la traiettoria dei raggi di luce (Figura 1B.8). La **figura di diffrazione** si disegna quando i picchi e i ventri delle onde avanzanti lungo una traiettoria interferiscono con i picchi e i ventri di quelle che seguono un percorso differente. Se i picchi coincidono, l'ampiezza dell'onda (la sua altezza) ne viene accresciuta, e questo incremento si chiama **interferenza costruttiva** (Figura 1B.9a). Se, invece, i picchi di un'onda coincidono con i ventri di un'al-

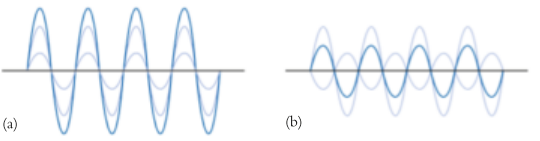


Figura 1B.9 (a) Interferenza costruttiva. Le due onde componenti (a sinistra) si trovano «in concordanza di fase» (più concisamente «in fase»), nel senso che i loro picchi e i loro ventri coincidono. La risultante (a destra) mostra un'ampiezza uguale alla somma di quelle delle componenti. La lunghezza d'onda della radiazione non muta a seguito dell'interferenza: muta solamente l'ampiezza. (b) Interferenza distruttiva. Le due onde componenti sono «in discordanza di fase» (fuori fase), nel senso che i picchi dell'una coincidono con i ventri dell'altra. La risultante ha ampiezza molto minore di quella delle componenti.

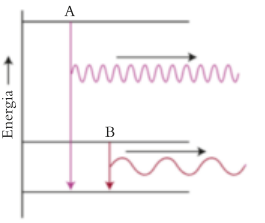


Figura 1B.7 Quando subisce una transizione da uno stato di energia superiore a uno di energia più bassa, l'atomo perde energia, che si allontana sotto forma di un fotone. Quanto maggiore è la perdita di energia (A confrontato con B), tanto più elevata è la frequenza (e minore la lunghezza d'onda) della radiazione emessa.

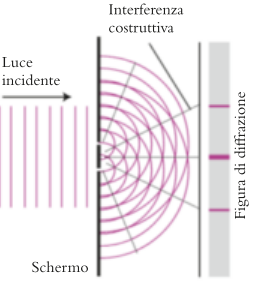


Figura 1B.8 In questa figura i picchi delle onde della radiazione elettromagnetica sono rappresentati da linee colorate. Quando la radiazione proveniente da sinistra (le linee verticali) passa attraverso due fenditure poco distanti, ciascuna di esse genera onde circolari. Queste onde interferiscono tra loro. Là dove l'interferenza è costruttiva (indicata dalla posizione delle linee tratteggiate) lo schermo posto dietro le fenditure mostra una riga luminosa; là dove l'interferenza è distruttiva lo schermo appare scuro.

tra, l'ampiezza viene diminuita dall'**interferenza distruttiva** (Figura 1B.9b). L'effetto sta alla base di un'utile tecnica di studio della materia. Per esempio, la diffrazione dei raggi X è uno dei mezzi più importanti per studiare la struttura delle molecole (Tecniche principali 3).

Potete comprendere perché gli scienziati fossero a dir poco disorientati! I risultati di alcuni esperimenti (effetto fotoelettrico) li costringevano ad ammettere che la radiazione elettromagnetica ha natura particellare, quelli di altri esperimenti (diffrazione) li costringevano altrettanto imperativamente ad ammettere che la radiazione elettromagnetica ha natura ondulatoria. Tutto ciò ci introduce nel cuore della fisica moderna. L'esperienza ci obbliga ad accettare quello che definiamo il **dualismo onda-particella** della radiazione elettromagnetica, che vede sfumare l'uno nell'altro i concetti di onda e di particella.

- Nell'ambito del modello ondulatorio l'intensità della radiazione è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda.
- Nel modello particellare, l'intensità è proporzionale al numero di fotoni presente istante per istante.

A questo punto, sorge spontaneo un interessante quesito. Posto che la radiazione elettromagnetica, ritenuta per lungo tempo di natura ondulatoria, abbia carattere duale, si può pensare che la materia, considerata fin dai tempi di Dalton costituita di particelle, possieda anch'essa proprietà ondulatorie? Nel 1924 Louis de Broglie sostenne che *tutte* le particelle si dovessero considerare in possesso di proprietà ondulatorie, e giunse a suggerire che la lunghezza d'onda associata all'«onda di materia» fosse inversamente proporzionale alla massa della particella, m, e alla sua velocità, v, così

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad \textbf{(5a)}$$

Il prodotto della massa per la velocità prende il nome di **momento lineare**, p, della particella, per cui l'espressione appena scritta può essere riformulata come nella **relazione di de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \textbf{(5b)}$$

ESEMPIO 1B.4 **La stima della lunghezza d'onda di una particella**

Supponete di essere de Broglie e di aver appena concepito la vostra formula. Un amico vi fa notare che il mondo, evidentemente, non ha un comportamento ondulatorio. Forse, allora, dovreste verificare se la vostra formula potrebbe avere conseguenze preoccupanti per gli oggetti quotidiani. Calcolate la lunghezza d'onda di una particella di massa 1 g che viaggia alla velocità di 1,00 $m \cdot s^{-1}$.

PREVISIONE Poiché la particella è molto più pesante di una sua controparte subatomica, ci si aspetta una lunghezza d'onda molto corta.

STRATEGIA Per trovare la lunghezza d'onda di una particella di massa nota si applica l'Equazione 5a.

RISOLUZIONE

Da $\lambda = h/mv$,

$$\lambda = \frac{\overbrace{6{,}626 \times 10^{-34}}^{h} \overbrace{\text{J}\cdot\text{s}}^{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}}{\underbrace{\left(1 \times 10^{-3}\ \text{kg}\right)}_{m} \times \underbrace{\left(1\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\right)}_{v}} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}}{1 \times 10^{-3}} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{s}}{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$= 7 \times 10^{-31}\ \text{m}$$

CONCLUSIONE Come previsto, la lunghezza d'onda della particella è molto piccola, di fatto non apprezzabile; lo stesso vale per qualsiasi altro oggetto macroscopico (visibile) che si sposti alle velocità ordinarie.

È utile sapere che... nei calcoli si mantengono tutte le unità di misura, scrivendole distintamente, moltiplicandole e semplificandole allo stesso modo dei numeri. Non abbiamo semplicemente «indovinato» che la lunghezza d'onda sarebbe risultata in metri. Questo modo di procedere vi aiuta a individuare gli errori e a fornire le risposte nelle unità di misura appropriate.

Autoesame 1B.4A Calcolate la lunghezza d'onda di un elettrone in moto a 1/1000 della velocità della luce (si veda alla fine del volume per la massa dell'elettrone).

[*Risposta*: 2,43 nm]

Autoesame 1B.4B Calcolate la lunghezza d'onda di un proiettile di fucile di massa 5,0 g in moto a una velocità doppia di quella del suono (quest'ultima vale nell'aria 331 $m \cdot s^{-1}$).

Esercizi correlati 1B.21-1B.24

Riflessione Qual è la vostra lunghezza d'onda quando siete in piedi, perfettamente fermi? Siete perplessi?

Il carattere ondulatorio degli elettroni fu messo in evidenza dimostrando che essi possono essere diffratti. L'esperimento fu effettuato per la prima volta nel 1925 da due scienziati americani, Clinton Davisson e Lester Germer, i quali inviarono un fascio di elettroni veloci contro un cristallo isolato di nichel. La disposizione regolare degli atomi dentro il cristallo, con i centri distanti 250 pm, agisce come un reticolo capace di diffrangere le onde, e si osservò effettivamente una figura di diffrazione (Figura 1B.10). Da allora, è stato dimostrato che anche particelle più pesanti, come le molecole, possono andare incontro a diffrazione e non vi è più alcun dubbio sul fatto che le particelle possiedano anche carattere ondulatorio. Oggi la diffrazione di elettroni costituisce una tecnica importante per la determinazione della struttura molecolare e per lo studio della struttura delle superfici solide.

Gli elettroni (e la materia in generale) possiedono sia proprietà ondulatorie sia proprietà particellari.

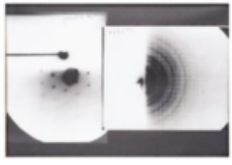


Figura 1B.10 Davisson e Germer dimostrarono che gli elettroni riflessi da un cristallo danno origine a una figura di diffrazione. G. P. Thomson, operando ad Aberdeen, Scozia, dimostrò che essi producono una figura di diffrazione anche attraversando una lamina sottile d'oro (è quella che si riporta qui). G.P. Thomson era figlio di J. J. Thomson, colui che identificò l'elettrone (Paragrafo 1B.1). Entrambi ricevettero il premio Nobel, J. J. per aver dimostrato che l'elettrone è una particella, G. P. per aver dimostrato che si comporta da onda. (Science & Society Picture Library/Getty Images.)

1B.3 Il principio di indeterminazione

Il dualismo onda-particella non si limita a modificare la nostra comprensione della radiazione elettromagnetica e della materia, ma addirittura spazza via le fondamenta della fisica classica. In meccanica classica ogni particella segue una **traiettoria definita**, ossia un tragitto lungo il quale la posizione e il momento lineare risultano istante per istante specificati. Pensate per esempio alla traiettoria di una palla: in linea di principio potreste specificare la sua posizione e il suo momento lineare in qualsiasi istante del suo tragitto nell'aria. Non si può specificare, invece, l'esatta localizzazione di una particella che si comporta come un'onda: pensate alla corda di una chitarra; l'onda si distribuisce su tutta la corda, senza localizzarsi in alcun punto preciso. Una particella dotata di un preciso momento lineare possiede una precisa lunghezza d'onda, ma non avendo senso parlare di localizzazione di un'onda, segue che non è possibile specificare la posizione della particella dotata di un preciso momento lineare. Il dualismo implica che l'elettrone dell'atomo di idrogeno non può essere descritto come una particella orbitante attorno al nucleo secondo una traiettoria definita. L'immagine popolare di un elettrone che descrive orbite regolari attorno al nucleo è quindi del tutto sbagliata.

Non è possibile sopprimere tale difficoltà. Il dualismo onda-particella rende impossibile specificare la posizione ove sia noto il momento lineare, e questo impedisce di indicare con esattezza la traiettoria di qualsiasi particella. Se sappiamo che a un dato istante una particella si trova *qua*, non siamo in grado di dire alcunché sulla posizione che occuperà un istante più tardi! L'impossibi-

lità di conoscere la posizione con precisione arbitrariamente grande se è noto con precisione il momento lineare è un aspetto della **complementarità** della posizione e del momento: nota una delle due proprietà, non si può conoscere l'altra. Il **principio di indeterminazione di Heisenberg**, formulato dallo scienziato tedesco Werner Heisenberg nel 1927, esprime tale carattere complementare in termini quantitativi, asserendo che, ove si conosca la posizione di una particella con incertezza pari a Δx, il momento lineare p parallelo all'asse x si può conoscere solo con incertezza Δp, dove

$$\underbrace{\Delta p}_{\text{incertezza nel momento lineare}} \times \underbrace{\Delta x}_{\text{incertezza nella posizione}} \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (6)$$

Il simbolo $\hbar$ («h tagliato») vale $h/2\pi$, un'utile combinazione ampiamente diffusa in meccanica quantistica.

Che cosa ci dice questa equazione? Il prodotto delle incertezze di due misure simultanee non può essere minore di un dato valore costante. Quindi, se l'incertezza sulla posizione è molto piccola (Δx molto piccolo), allora l'incertezza sul momento lineare deve essere elevata, e viceversa (**Figura 1B.11**).

Il principio di indeterminazione ha conseguenze pratiche trascurabili quando si tratti di oggetti macroscopici, ma assume grande importanza nel caso di misure molto precise concernenti le particelle subatomiche (come le posizioni e i momenti degli elettroni negli atomi) e l'interpretazione delle loro proprietà.



Figura 1B.11 Rappresentazione del principio di indeterminazione. (a) La posizione della particella è mal definita, e ciò permette di specificarne il momento (rappresentato dalla freccia) con accettabile precisione. (b) La posizione della particella è piuttosto ben definita, e questo impedisce di specificarne il momento con grande precisione.

ESEMPIO 1B.5 **L'applicazione del principio di indeterminazione**

In che misura il principio di indeterminazione di Heisenberg condiziona la nostra capacità di specificare le proprietà di oggetti visibili? Possiamo essere fiduciosi, in merito alla loro reale posizione? Calcoliamo l'incertezza minima (a) della posizione di una biglia di massa 1,0 g sapendo che se ne conosce la velocità entro $\pm 1{,}0$ mm·s^{-1}; (b) della velocità di un elettrone confinato entro un atomo con il diametro tipico di 200 pm.

PREVISIONE Prevediamo che l'incertezza della posizione di un oggetto pesante come la biglia sia molto piccola, mentre quella relativa alla velocità dell'elettrone, leggerissimo e confinato in una regione minuscola, dovrebbe essere molto grande.

STRATEGIA (a) L'incertezza Δp è uguale a $m\Delta v$, dove Δv è l'incertezza relativa alla velocità; applichiamo l'equazione 6 per stimare l'incertezza minima in fatto di posizione, Δx, lungo la direzione del moto, traendola da $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ (valore minimo del prodotto delle incertezze). (b) Supponiamo che Δx sia il diametro dell'atomo e applichiamo l'Equazione 6 al calcolo di Δp; utilizzando la massa dell'elettrone riportata alla fine del volume, troviamo Δv da $\Delta p = m\Delta v$.

RISOLUZIONE (a) Convertiamo le unità di massa e di velocità in unità SI. La massa, m, è $1{,}0 \times 10^{-3}$ kg, l'incertezza della velocità, Δv, è $2 \times (1{,}0 \times 10^{-3}$ m·s$^{-1})$. L'incertezza minima relativa alla posizione, Δx, sarà quindi:

Da $\Delta p \Delta x = 1/2\ \hbar$ e $\Delta p = m\Delta v$,

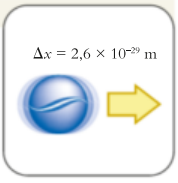
$$m\Delta v \Delta x = 1/2\ \hbar \quad \text{e quindi} \quad \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

Da $\Delta x = \hbar/2\,m\Delta v$,

$$\Delta x = \frac{\overbrace{1{,}05457 \times 10^{-34}\ \text{J·s}}^{\hbar}}{2 \times \underbrace{(1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg})}_{1{,}0\ \text{g}} \times \underbrace{(2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{m·s}^{-1})}_{2{,}0\ \text{mm·s}^{-1}}}$$

$$= \frac{1{,}05457 \times 10^{-34}}{2 \times 1{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-3}} \frac{\overbrace{\text{J·s}}^{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}}{\text{kg·m·s}^{-1}}$$

$$= 2{,}6 \times 10^{-29} \frac{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}\text{·s}}{\text{kg·m·s}^{-1}} = 2{,}6 \times 10^{-29}\ \text{m}$$



CONCLUSIONE Come previsto, questa incertezza è piccolissima. Si possono fare misurazioni della posizione di una biglia in movimento con sicurezza.

È utile notare che... per manipolare le unità di misura abbiamo espresso le unità derivate (nella fattispecie J) in termini di unità fondamentali. Si osservi inoltre, che per avere risultati più accurati, abbiamo usato i valori delle costanti fondamentali riportate alla fine del volume, anziché i valori meno precisi indicati nel testo.

(b) La massa dell'elettrone è riportata alla fine del volume; il diametro dell'atomo è 200×10^{-12} m, cioè $2{,}00 \times 10^{-10}$ m. L'incertezza sulla velocità, Δv, è $\Delta p/m$:

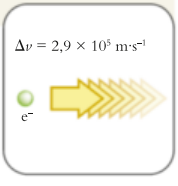
Da $\Delta p \Delta x = 1/2\ \hbar$ e $\Delta p = m\Delta v$,

$$\Delta v = \frac{\overbrace{\Delta p}^{\hbar/2\Delta x}}{m} = \frac{\hbar}{2m\,\Delta x}$$

$$\Delta v = \frac{\overbrace{1{,}054\,57 \times 10^{-34}\ \text{J·s}}^{\hbar}}{2 \times \underbrace{(9{,}109\,39 \times 10^{-31}\ \text{kg})}_{m_e} \times \underbrace{(2{,}00 \times 10^{-10}\ \text{m})}_{\Delta x}}$$

$$= \frac{1{,}054\,57 \times 10^{-34}}{2 \times 9{,}109\,39 \times 10^{-31} \times 2{,}00 \times 10^{-10}} \frac{\overbrace{\text{J·s}}^{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}}{\text{kg·m}}$$

$$= 2{,}89 \times 10^{5} \frac{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}\text{·s}}{\text{kg·m}} = 2{,}89 \times 10^{5}\ \text{m·s}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'incertezza in fatto di velocità dell'elettrone è grandissima, quasi ± 150 km·s^{-1}.

Autoesame 1B.5A In un ciclotrone si accelera un protone a velocità altissima, nota entro $3{,}0 \times 10^{2}$ km·s^{-1}. Quale sarà l'incertezza minima della sua posizione? [*Risposta*: 0,11 pm]

Autoesame 1B.5B La polizia registra la corsa di un'automobile di massa 2,0 t (1 t = 10^3 kg) lungo un'autostrada. Essa è certa di conoscere la posizione del veicolo entro 1 m. Qual è l'incertezza minima relativa alla velocità dell'automobile? Potreste usare a vostra difesa l'argomentazione che il principio di indeterminazione impedisce alla polizia di misurare la vostra velocità con accuratezza?

Esercizi correlati 1B.25-1B.28

La posizione e il momento di una particella sono complementari, cioè risulta impossibile conoscere simultaneamente con precisione arbitraria posizione e momento lineare. La relazione quantitativa tra la precisione dell'una e dell'altra misura è data dal principio di indeterminazione di Heisenberg.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto che non tutti i concetti della fisica classica sono applicabili alle particelle subatomiche e che coesistono i concetti di onda e di particella. Avete imparato che una conseguenza di questa coesistenza è l'impossibilità di specificare la traiettoria di una particella con una precisione arbitraria.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Applicare la legge di Wien al calcolo della temperatura (Esempio 1B.1).
- ☐ **2.** Applicare la relazione $E = h\nu$ al calcolo dell'energia, della frequenza o del numero dei fotoni emessi da una sorgente di luce (Esempio 1B.2).
- ☐ **3.** Applicare l'effetto fotoelettrico per calcolare la funzione lavoro di un metallo (Esempio 1B.3).
- ☐ **4.** Calcolare la lunghezza d'onda di una particella (Esempio 1B.4).
- ☐ **5.** Stimare l'incertezza della posizione o della velocità di una particella (Esempio 1B.5).

CAPITOLO 1B Esercizi

1B.1 Considerate i seguenti enunciati a proposito della radiazione elettromagnetica e stabilite se siano veri o falsi, correggendoli se necessario. (a) L'intensità totale della radiazione emessa dal corpo nero alla temperatura assoluta T è direttamente proporzionale a quest'ultima. (b) All'aumentare della temperatura del corpo nero diminuisce la lunghezza d'onda del massimo di intensità. (c) I fotoni della radiazione di radiofrequenza hanno energia superiore a quella dei fotoni di radiazione ultravioletta.

1B.2 Considerate i seguenti enunciati a proposito della radiazione elettromagnetica e stabilite se siano veri o falsi, correggendoli se necessario. (a) I fotoni della radiazione ultravioletta possiedono meno energia di quelli della radiazione infrarossa. (b) L'energia cinetica di un fotone espulso da una superficie metallica irradiata da luce ultravioletta è indipendente dalla frequenza della radiazione. (c) L'energia di un fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione.

1B.3 Nella seguente lista di osservazioni, selezionate quella che meglio supporta l'idea che la radiazione elettromagnetica abbia proprietà particellari. Spiegate il vostro ragionamento.
(a) La radiazione di corpo nero.
(b) La diffrazione degli elettroni.
(c) Gli spettri atomici.
(d) L'effetto fotoelettrico.

1B.4 Nella seguente lista di osservazioni, selezionate quella che meglio supporta l'idea che la radiazione elettromagnetica abbia proprietà ondulatorie. Spiegate il vostro ragionamento.
(a) La deviazione di particelle α da parte di una lamina d'oro.
(b) La diffrazione degli elettroni.
(c) I raggi catodici.
(d) L'effetto fotoelettrico.

1B.5 I fotoni γ emessi in seguito alla disintegrazione nucleare dell'atomo di tecnezio-99, usato a fini radiofarmaceutici, presentano energia pari a 140,511 keV. Calcolate la lunghezza d'onda di tali raggi.

1B.6 Le luci al neon brillano di luce arancione ed emettono anche radiazioni di lunghezza d'onda 865 nm. Calcolate la variazione di energia associata all'emissione di 1,00 mol di fotoni a questa lunghezza d'onda.

1B.7 Le lampade a vapore di sodio, utilizzate per l'illuminazione pubblica, emettono luce gialla di lunghezza d'onda 589 nm. Quanta energia viene emessa a tale lunghezza d'onda da (a) un atomo di sodio eccitato nel generare un fotone; (b) 5,00 mg di atomi di sodio che emettono luce della lunghezza d'onda indicata; (c) 1,00 mol di atomi di sodio che emettono luce della lunghezza d'onda indicata?

1B.8 Quando un fascio di elettroni colpisce un blocco di rame ne vengono emessi raggi X di frequenza $1{,}2 \times 10^{17}$ Hz. Quale energia viene emessa a tale lunghezza d'onda da (a) un atomo di rame eccitato nell'atto di emettere un fotone di raggi X; (b) 2,00 mol di atomi di rame eccitati; (c) 2,00 g di atomi di rame?

1B.9 Una lampada da 32 W ($1\ \text{W} = 1\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) emette luce viola di lunghezza d'onda 420 nm. Quanti fotoni di luce viola può generare la lampada in 2,0 s? Quante moli di fotoni sono emesse in tale intervallo di tempo?

1B.10 Una lampada da 40 W ($1\ \text{W} = 1\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) emette luce blu di lunghezza d'onda 470 nm. Quanti fotoni di luce blu può generare la lampada in 2,0 s? Quante moli di fotoni sono emesse in tale intervallo di tempo?

1B.11 La stella Antares emette luce di intensità massima a 850 nm. Qual è la temperatura della superficie di Antares?

1B.12 La stella Spica, estremamente calda, ha una temperatura superficiale di 23 kK ($2{,}3 \times 10^4$ K). A quale lunghezza d'onda Spica emette la massima intensità di luce?

1B.13 La temperatura del ferro fuso può essere stimata con l'ausilio della legge di Wien. Il punto di fusione del ferro è 1540 °C. Quale sarà la lunghezza d'onda (in nm) corrispondente alla massima intensità all'atto della fusione di un pezzo di ferro? In quale regione dello spettro elettromagnetico si trova la radiazione emessa?

1B.14 Un astronomo scopre una nuova stella rossa e stabilisce che l'intensità massima si situa a $\lambda = 632$ nm. Quale temperatura manifesta la superficie stellare?

1B.15 Un elettrone espulso da una superficie metallica a opera di un fotone viaggia a $3{,}6 \times 10^3$ km·s^{-1}. (a) Qual è la lunghezza d'onda dell'elettrone emesso? (b) La superficie del metallo non emette elettroni se la frequenza dei fotoni incidenti non raggiunge $2{,}50 \times 10^{16}$ Hz. Quanta energia è necessaria per allontanare l'elettrone dalla superficie del metallo? (c) Qual è la lunghezza d'onda della radiazione che causa la fotoemissione dell'elettrone? (d) Quale tipo di radiazione elettromagnetica è stato utilizzato?

1B.16 La funzione lavoro del cromo metallico è 4,37 eV. Quale lunghezza d'onda deve avere la radiazione capace di espellere elettroni dotati di una velocità di $1{,}5 \times 10^3$ km·s^{-1}?

1B.17 Chi possiede la lunghezza d'onda più corta durante una corsa alla stessa velocità: una persona che pesa 60 kg o una che pesa 80 kg? Spiegate il vostro ragionamento.

1B.18 (a) Calcolate la lunghezza d'onda di un atomo di idrogeno che viaggi a 10 m·s^{-1}. (b) Che cosa causerebbe una diminuzione della lunghezza d'onda dell'atomo, la sua accelerazione a velocità maggiori o un suo rallentamento? Spiegate il vostro ragionamento.

1B.19 I protoni e i neutroni hanno circa la stessa massa. In che cosa differiscono le loro lunghezze d'onda? Calcolate la lunghezza d'onda di ciascun tipo di particella supponendo che entrambe viaggino a $2{,}75 \times 10^5$ m·s^{-1} in un acceleratore di particelle e riportate la loro differenza in termini di percentuale della lunghezza d'onda del neutrone.

1B.20 Qual è la lunghezza d'onda di un elettrone quando la distanza che percorre in 1 s è uguale alla lunghezza d'onda stessa?

1B.21 Una palla da baseball deve pesare tra 141,5 e 148,58 g. Quale lunghezza d'onda presenta una palla da 145,7 g lanciata a 147,2 km·h^{-1}?

1B.22 Un'automobile della massa di 1531 kg viaggia su un'autostrada tedesca a 175 km·h^{-1}. Quale lunghezza d'onda manifesta?

1B.23 Quale velocità possiede un neutrone di lunghezza d'onda 100 pm?

1B.24 La velocità media dell'atomo di elio a 25 °C vale $1{,}23 \times 10^3$ m·s^{-1}. Qual è la lunghezza d'onda media dell'atomo di elio a questa temperatura?

1B.25 Qual è l'incertezza minima sulla velocità di un elettrone confinato all'interno di un atomo di piombo avente un diametro di 350 pm? Rappresentate questo atomo come se fosse una scatola unidimensionale di lunghezza pari al diametro dell'atomo reale.

1B.26 Qual è l'incertezza minima sulla posizione di un atomo di idrogeno che si muove in un acceleratore di particelle con una velocità nota entro $\pm$ 5,0 m·s^{-1}?

1B.27 Qual è l'incertezza minima sulla posizione di una palla da bowling di massa 8,00 kg che viene fatta rotolare sulla pista a una velocità di 5,00 $\pm$ 5,0 m·s^{-1}?

1B.28 Il principio di indeterminazione ha conseguenze trascurabili per gli oggetti macroscopici. Tuttavia, le proprietà delle nanoparticelle, che hanno dimensioni comprese tra alcuni nanometri e diverse centinaia, possono essere diverse da quelle delle particelle più grandi. (a) Calcolate l'incertezza minima sulla velocità di un elettrone confinato in una nanoparticella avente un diametro di $2{,}00 \times 10^2$ nm. (b) Calcolate l'incertezza minima sulla velocità di uno ione Li^+ mobile confinato in una nanoparticella della stessa dimensione. (c) Quale potrebbe essere specificata con la maggiore accuratezza in una nanoparticella, la velocità di un elettrone o la velocità di uno ione Li^+?

CAPITOLO **1C**

Funzioni d'onda e livelli energetici

Perché è necessario un nuovo tipo di meccanica?

Quali sono i principi fondamentali della nuova meccanica?

Che cosa ci rivelano questi principi sull'atomo di idrogeno?

Capitolo 1B La teoria quantistica → **Capitolo 1C** Funzioni d'onda e livelli energetici → **Capitolo 1D** L'atomo di idrogeno

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Ogni volta che abbiamo a che fare con la meccanica quantistica, dobbiamo considerare le proprietà delle funzioni d'onda e le informazioni in esse racchiuse.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo Capitolo utilizza le proprietà della funzione seno (sen x). Presuppone inoltre che ci siano familiari il concetto di dualismo onda-particella e la reazione di de Broglie tra momento lineare e lunghezza d'onda (Capitolo 1B).

Se proseguirete lo studio della meccanica quantistica, vedrete che le funzioni d'onda possono essere «complesse» nel senso matematico del termine, cioè possono includere $i = \sqrt{-1}$. In queste pagine non prendiamo in considerazione tale possibilità.



Figura 1C.1 Erwin Schrödinger (1887-1961). (© Bettmann/Corbis.)

L'osservazione degli spettri dell'atomo di idrogeno fu un traguardo importante nel cammino della scienza. Tuttavia, per giustificare quanto osservato gli scienziati del ventesimo secolo furono costretti a rivedere la descrizione della materia accettata nel secolo precedente, in modo da tener conto del dualismo onda-particella. Questo cambiamento di prospettiva ha profondamente trasformato la moderna descrizione e comprensione della chimica, e ne ritroveremo le conseguenze nel corso di tutto il libro.

1C.1 La funzione d'onda e la sua interpretazione

Avendo le particelle proprietà ondulatorie, non si può pretendere che si comportino come oggetti «puntiformi» in moto lungo precise traiettorie. Per questo, lo scienziato austriaco Erwin Schrödinger (Figura 1C.1) propose un nuovo approccio nel 1927. Egli sostituì al concetto di traiettoria precisa della particella quello di **funzione d'onda**, ψ (la lettera greca psi), una funzione matematica il cui valore varia con la posizione. Non fatevi scoraggiare dal pensiero che le funzioni d'onda siano espressioni matematiche misteriosamente complicate: alcune funzioni d'onda sono molto facili da interpretare, e tra poco ne incontrerete una che è semplicemente sen x.

Fu il fisico tedesco Max Born a suggerire il modo di interpretare fisicamente il senso della funzione d'onda. Secondo l'**interpretazione di Born** della funzione d'onda, *la probabilità di rinvenire la particella in una data regione è proporzionale al valore di* ψ^2 (Figura 1C.2). Per essere precisi, ψ^2 individua una **densità di probabilità**, cioè la probabilità di trovare la particella entro una piccola regione, diviso il volume di tale regione. «Densità di probabilità» è un analogo della più familiare «densità di massa», la massa di una regione divisa per il volume della regione stessa. Per calcolare la massa di una regione, la sua densità di massa viene moltiplicata per il volume della regione. Analogamente, per calcolare la probabilità che la particella si trovi in una piccola regione dello spazio, moltiplicheremo la densità di probabilità per il volume di tale regione. Per esempio, se in un punto $\psi^2 = 0{,}1\ \text{pm}^{-3}$, allora la probabilità di rinvenire la particella in una regione di volume $2\ \text{pm}^3$ situato in quel punto sarebbe $(0{,}1\ \text{pm}^{-3}) \times (2\ \text{pm}^3) = 0{,}2$, ossia 1 possibilità su 5. Ovunque ψ^2 sia grande, la particella presenta un'elevata densità di probabilità; dove ψ^2 è piccola la particella possiede solo una bassa densità di probabilità.

È utile sapere che... bisogna distinguere tra *probabilità* e *densità di probabilità*, la prima è adimensionale e si trova tra 0 (certamente non qui) e 1 (certamente qui), mentre la seconda ha le dimensioni di 1/volume. Per passare dalla densità di probabilità alla probabilità, si moltiplica la prima per il volume di interesse.

Poiché il quadrato di qualsiasi numero reale è sempre positivo, non ci preoccupa sapere se ψ sia di per sé negativa in qualche regione dello spazio (come avviene per funzioni come sen x): la densità di probabilità non sarà mai negativa. Ovunque ψ si annulli, e perciò sia zero anche ψ^2, per la particella sussiste den-

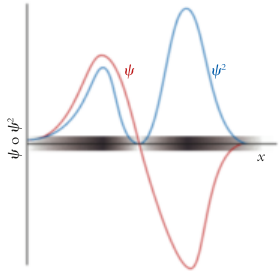


Figura 1C.2 L'interpretazione di Born della funzione d'onda. La densità di probabilità (curva blu) è data dal quadrato della funzione d'onda e illustrata dalla densità dell'ombreggiatura nella banda grigia sottostante. Si badi che in corrispondenza di un nodo la densità di probabilità si annulla. Un nodo è un punto in cui la funzione d'onda (la curva rossa) passa per lo zero, non si limita, cioè, ad approssimarvisi.

sità di probabilità zero. Una posizione in cui ψ *passa per* lo zero (e non semplicemente tocca lo zero) si definisce **nodo** della funzione d'onda; ciò permette di dire che là dove la funzione d'onda presenta un nodo la particella ha densità di probabilità nulla.

L'**equazione di Schrödinger** consente il calcolo della funzione d'onda. Anche se non la utilizzeremo direttamente (ci interessa conoscere solo la forma di alcune delle sue soluzioni, non come queste ultime si trovino), è opportuno osservare almeno il suo aspetto. Per una particella di massa m che viaggia in una sola dimensione entro una regione in cui l'energia potenziale sia $V(x)$ l'equazione è

$$\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}}^{\text{energia cinetica}} + \overbrace{V(x)\psi}^{\text{energia potenziale}} = \overbrace{E\psi}^{\text{energia totale}} \qquad \textbf{(1a)}$$

Il termine $\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2$ esprime quanto bruscamente curvi la funzione d'onda. Il primo membro dell'equazione di Schrödinger viene scritto comunemente $H\psi$, dove H rappresenta l'**operatore hamiltoniano** del sistema:

$$\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\psi}^{H\psi} = E\psi$$

per cui l'equazione assume la forma ingannevolmente semplice

$$H\psi = E \qquad \textbf{(1b)}$$

L'equazione di Schrödinger si usa per calcolare sia la funzione d'onda ψ, sia la corrispondente energia E. Per capire come fare, consideriamo uno dei sistemi più semplici: una particella di massa m confinata in una scatola unidimensionale tra due pareti rigide distanti L, la cosiddetta **particella nella scatola** (Figura 1C.3). Per un simile sistema, l'equazione è di facile soluzione e introduce un certo numero di importanti concetti che ricorrono spesso in ambito scientifico. Ciò che bisogna ricordare è che una particella si comporta come un'onda e nella scatola possono esistere solo alcune lunghezze d'onda, proprio come una fune tirata può sostenere solo alcune lunghezze d'onda. Si pensi alla corda di una chitarra: fissata a ciascuna estremità, essa sopporta solo forme come quelle illustrate nella Figura 1C.3, che hanno spostamento pari a zero in ciascuna estremità. La forma delle funzioni d'onda per la particella nella scatola riproduce gli spostamenti della corda tesa che vibra, e la loro forma matematica è:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \mathrm{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, \ldots \qquad \textbf{(2)}$$

L'intero n contraddistingue le funzioni d'onda e prende il nome di «numero quantico». In generale un **numero quantico** sarà un intero (o talvolta un semintero quale ½, come vedremo nel Capitolo 1D) che distingue una funzione d'onda, specifica uno stato e serve a calcolare il valore di una proprietà del sistema.

La densità di probabilità per una particella in una posizione è proporzionale al quadrato della funzione d'onda in quel punto; la funzione d'onda si trova risolvendo l'equazione di Schrödinger per la particella.

L'equazione di Schrödinger è un'«equazione differenziale», vale a dire un'equazione che pone in relazione la «derivata» di una funzione (in questo caso la derivata seconda di ψ, $\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2$) con il valore che la funzione assume in un punto. Le derivate sono trattate nell'Appendice 1F.

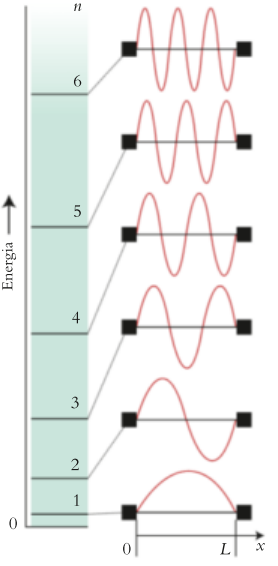


Figura 1C.3 Il sistema noto come «particella nella scatola», nel quale una particella di massa m si trova confinata tra due pareti impenetrabili distanti L. Si riportano le prime sei funzioni d'onda e le rispettive energie. Le cifre a sinistra sono i valori del numero quantico n.
Grafico interattivo 1C.3

1C.2 La quantizzazione dell'energia

Un'importante caratteristica della particella nella scatola è il fatto che essa possiede energia potenziale nulla all'interno della scatola e infinita all'esterno di

essa. Le pareti intrappolano la particella all'interno della scatola. Queste restrizioni impongono alle funzioni d'onda delle **condizioni al contorno**, ossia valori che le funzioni devono assumere in determinate posizioni. Le condizioni al contorno per la particella in una scatola, di cui si dovrà tenere conto, sono che le funzioni d'onda devono valere zero in corrispondenza delle pareti della scatola e al suo esterno.

COME SI FA?

L'energia cinetica di una particella di massa m è legata alla sua velocità, v, da $E_k = 1/2\ mv^2$; la si può correlare con la lunghezza d'onda della particella notando che il momento lineare è $p = mv$ e poi applicando la relazione di de Broglie (Equazione 5b, Capitolo 1B, $p = h/\lambda$):

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\left(\overbrace{mv}^{p}\right)^2}{2m} = \frac{\left(\overbrace{\frac{h}{\lambda}}^{p}\right)^2}{2m} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Dentro la scatola l'energia potenziale della particella è nulla ovunque, per cui l'energia totale, E, coincide con la sola E_k.

A questo punto dobbiamo riconoscere che alla scatola (come accade a una corda di chitarra) si adattano solo multipli interi di mezze lunghezze d'onda (vedi Figura 1C.3; le onde hanno una gobba, due gobbe, tre gobbe e così via, e ciascuna gobba corrisponde a una mezza lunghezza d'onda). In altre parole, per una particella in una scatola di lunghezza L, le lunghezze d'onda possibili devono soddisfare la condizione:

$$L = \frac{1}{2}\lambda, \frac{2}{2}\lambda, \frac{3}{2}\lambda, \ \ldots\ = n \times \frac{1}{2}\lambda, \ \text{con}\ n = 1, 2, \ \ldots$$

Di conseguenza le lunghezze d'onda permesse saranno

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad \text{con}\ n = 1, 2, \ \ldots$$

Introducendo tale espressione di λ in quella relativa all'energia, si ottiene

$$E_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\,(2L/n)^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Un pedice n è stato posto accanto a E, per ricordarci che l'energia dipende appunto dal valore di n.

Un metodo più generale di stabilire i livelli energetici della particella nella scatola consiste nel risolvere l'equazione di Schrödinger (Approfondimento 1C).

I calcoli mostrano che i valori di energia permessi a una particella di massa m in una scatola unidimensionale di lunghezza L sono descritti da

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \ \ldots \qquad (3)$$

Che cosa ci dice questa equazione? Dato che la massa, m, della particella figura a denominatore, per una scatola di una data lunghezza, i livelli energetici delle particelle pesanti giacciono a valori più bassi rispetto a quelli delle particelle leggere. Anche la lunghezza della scatola figura a denominatore (come L^2), per cui avvicinando le pareti (riducendo L), i livelli energetici schizzano verso l'alto.

Un'implicazione sorprendente dell'Equazione 3, dato che n può assumere solo valori interi, è che l'energia della particella risulta **quantizzata**, vale a dire circoscritta a una serie di valori discreti che chiameremo **livelli energetici**. Secondo la meccanica classica un oggetto può possedere qualsiasi energia totale: alta, bassa o intermedia tra i due limiti. Per esempio, una particella chiusa in una scatola potrebbe rimbalzare tra le pareti con qualsiasi velocità e, di conseguenza, con qualsiasi energia cinetica. Secondo la meccanica quantistica, invece, alla scatola si adattano solo certe lunghezze d'onda e a ciascuna di esse è associata una specifica energia, quindi *l'energia è quantizzata*. La differenza tra la descrizione classica e quella quantistica dell'energia è come quella che sussiste tra la descrizione macroscopica e molecolare dell'acqua: quando si versa l'acqua da un secchio, ci sembra come un fluido continuo trasferibile in qualunque misura, comunque piccola. In realtà la minima quantità che si può trasferire è una molecola H_2O, ossia un «quanto» di acqua.

Come si è visto nel dedurre l'Equazione 3, l'esistenza della quantizzazione scaturisce dalle condizioni al contorno imposte alla funzione d'onda, i vincoli che questa deve soddisfare in vari punti dello spazio (per esempio adattarsi correttamente al contenitore). Potete ora iniziare a comprendere l'origine della quantizzazione dei livelli energetici di un atomo: *poiché l'elettrone in un atomo possiede una funzione d'onda che deve soddisfare talune restrizioni sulle tre dimensioni, sono accettabili solo alcune soluzioni dell'equazione di Schrödinger e le rispettive energie*.

Si può applicare l'Equazione 3 al calcolo dell'intervallo di energia tra due livelli contigui di numero quantico n e $n+1$:

$$E_{n+1} - E_n = \overbrace{\frac{(n+1)^2h^2}{8mL^2}}^{\text{energia del livello } n+1} - \overbrace{\frac{n^2h^2}{8mL^2}}^{\text{energia del livello } n}$$

$$= \{(n+1)^2 - n^2\}\frac{h^2}{8mL^2} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2} \qquad (4)$$

Come potete constatare, aumentando L (la lunghezza della scatola) o m (la massa della particella), l'intervallo tra livelli energetici contigui diminuisce (Figura 1C.4), ed è questa la ragione per cui nessuno aveva notato che l'energia è quantizzata fino a quando non si cominciò a indagare sui sistemi piccolissimi come l'elettrone nell'atomo di idrogeno: per le particelle di dimensioni ordinarie nei recipienti di grandezza comune l'intervallo tra i livelli è talmente piccolo da essere assolutamente inapprezzabile. Se ci occupiamo di atomi di un gas in un pallone di vetro, infatti, possiamo tranquillamente ignorare la quantizzazione del moto. Viceversa, in sistemi molto piccoli, come gli atomi o persino le nanoparticelle, la quantizzazione riveste un ruolo importante (vedi Scheda 1C.1).

SCHEDA 1C.1 I nanocristalli

Le particelle su nanoscala di alcuni materiali semiconduttori, aventi diametro compreso tra 1 e 100 nm, presentano il cosiddetto *confinamento quantico*; ciò significa che in questi materiali gli elettroni eccitati si comportano come una particella nella scatola. Gli elettroni che vengono eccitati in seguito all'assorbimento di radiazioni visibili sono intrappolati nella particella. Quando un elettrone ritorna a uno stato a minore energia, viene emesso un fotone. L'energia di quest'ultimo dipende dalla dimensione della particella. L'energia di una particella intrappolata in una scatola unidimensionale, a sua volta, diminuisce all'aumentare delle dimensioni della scatola. L'estensione di questo modello su scala tridimensionale fornisce risultati analoghi: le particelle più grandi emettono i fotoni con energie minori.

I materiali semiconduttori che presentano confinamento quantico sono detti *punti quantici* o *nanocristalli*, e sono alla base dell'attuale interesse per le *nanotecnologie*. Su nanocristalli di CdSe, precedentemente rivestiti con un guscio di ZnS, viene stratificato un polimero, e possono poi essere legati covalentemente anticorpi di tipo diverso; si forma così un coniugato punto quantico-anticorpo (Figura 1). Quando questi materiali coniugati sono incubati insieme alle cellule, l'anticorpo si lega saldamente agli antigeni, estremamente specifici, presenti sulle proteine o su altre macromolecole di interesse nella cellula. La localizzazione di questi coniugati in regioni specifiche permette ai ricercatori di sapere dove si trovino esattamente gli antigeni nella cellula stessa. Poiché il colore della luce emessa dipende dalle dimensioni del punto quantico, è possibile sviluppare micrografie multicolori, che evidenziano la presenza di diversi tipi di componenti cellulari grazie al legame di punti quantici di dimensioni diverse ai vari anticorpi. La Figura 2 mostra una micrografia in fluorescenza delle cellule HeLa, una linea di cellule immortali di cancro della cervice dell'utero impiegate in ricerca, che furono ottenute da Henrietta Lacks e poste in coltura nel 1951. Queste cellule continuano tutt'oggi a essere impiegate nella ricerca medica e sono state di importanza cruciale per lo sviluppo del vaccino contro la poliomielite.

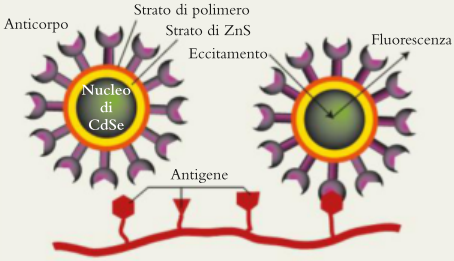


Figura 1 Punti quantici di CdSe con un rivestimento di ZnS e polimero vengono legati a un anticorpo. L'anticorpo, a sua volta, si lega ad antigeni specifici nella cellula.

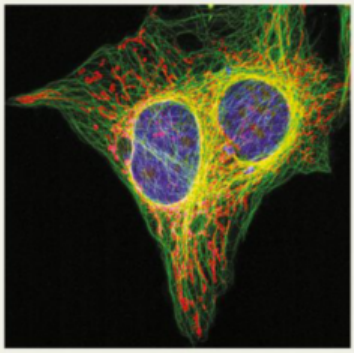


Figura 2 Micrografia multicolore in fluorescenza di cellule HeLa. L'immagine mostra la localizzazione del citoscheletro (in giallo e verde) e del nucleo cellulare (in viola). (Dr. Gopal Murti/Science Source.)

Ulteriori letture

Per una prospettiva storica delle cellule HeLa e del loro impatto sulla ricerca in medicina, si veda *Henrietta Lacks' 'Immortal' Cells*, in: Smithsonian.com, January 22, 2010, http://www.smithsonianmag.com/science-nature/Henrietta-Lacks-Immortal-Cells.html.

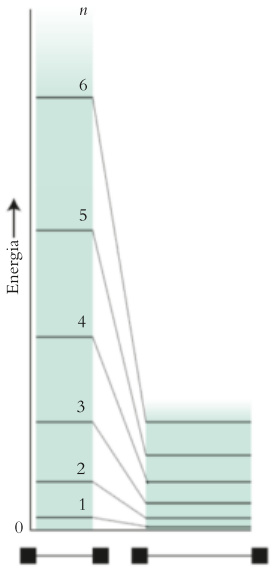


Figura 1C.4 Con l'aumentare della lunghezza della scatola (si confrontino le scatole di sinistra e di destra), i livelli energetici si abbassano e si avvicinano.

ESEMPIO 1C.1 **Il calcolo dell'energia della particella nella scatola**

Gli scienziati trovano spesso utile l'impiego di espressioni molto semplici per stimare l'ordine di grandezza di una quantità senza eseguire calcoli minuziosi. Per esempio, si consideri l'atomo di idrogeno come una scatola unidimensionale lunga 150 pm (il diametro approssimato dell'atomo) e contenente un elettrone, e si stimi la lunghezza d'onda della radiazione emessa quando l'elettrone cade al minimo livello energetico dal livello immediatamente superiore.

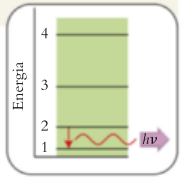
PREVISIONE In base a quanto visto nel Capitolo 1A, le transizioni nell'atomo di idrogeno hanno lunghezze d'onda dell'ordine di 100 nm, quindi dobbiamo attenderci un valore simile.

STRATEGIA Il livello energetico minimo ha $n = 1$, quindi si applica l'equazione 4 con $n = 1$ e $m = m_e$, la massa dell'elettrone. La differenza di energia si allontanerà sotto forma di un fotone di radiazione, per cui porremo tale differenza di energia uguale a $h\nu$ ed esprimeremo ν in funzione della corrispondente lunghezza d'onda per mezzo dell'Equazione 1 del Capitolo 1A ($\lambda = c/\nu$). La massa dell'elettrone è riportata alla fine del volume.

RISOLUZIONE

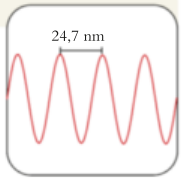
In base all'Equazione 4, con $n = 1$, $2n + 1 = 3$,

$$E_2 - E_1 = \frac{3h}{8m_eL^2}$$



Da $E_2 - E_1 = h\nu$

$$h\nu = \frac{3h^2}{8m_eL^2} \text{ da cui } \nu = \frac{3h}{8m_eL^2}$$



Da $\lambda = c/\nu$,

$$\lambda = \frac{c}{3h/8m_eL^2} = \frac{8m_ecL^2}{3h}$$

Infine introducendo i dati:

$$\lambda = \frac{8 \times \overbrace{(9{,}109\,39 \times 10^{-31}\ \text{kg})}^{m_e} \times \overbrace{(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}^{c} \times \overbrace{(1{,}50 \times 10^{-10}\ \text{m})^2}^{L=150\ \text{pm}}}{3 \times \underbrace{(6{,}626 \times 10^{-34})\ \text{J}\cdot\text{s}}_{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}} \quad h}$$

$$= 2{,}47 \times 10^{-8}\ \text{m (ovvero 24,7 nm)}$$

È utile notare che... il complesso insieme delle unità di misura viene trattato con cura e attenzione: se si giunge alle unità giuste per il risultato desiderato, l'equazione sarà stata impostata correttamente. Come d'abitudine, è buona pratica procedere finché sia possibile per via simbolica, e introdurre i valori numerici all'ultimo momento possibile.

CONCLUSIONE La lunghezza d'onda calcolata, 24,7 nm, è molto inferiore al valore sperimentale per questa transizione, che è 122 nm, ma non del tutto errata. La discrepanza è dovuta al fatto che si è trattato l'atomo secondo un modello estremamente semplificato. Un atomo non ha limiti definiti come quelli che confinano una particella in una scatola ed è tridimensionale. Il fatto che la lunghezza d'onda prevista sia pressappoco dello stesso ordine di grandezza del valore effettivo lascia intuire che una teoria quantistica dell'atomo, basata su modelli tridimensionali più realistici, dovrebbe assicurare una buona concordanza tra valori teorici e sperimentali.

Autoesame 1C.1A Adottate lo stesso modello per l'atomo di elio, supponendo che la scatola sia lunga 100 pm, essendo l'atomo più piccolo. Si stimi la lunghezza d'onda della stessa transizione.

[*Risposta*: 11,0 nm]

Autoesame 1C.1B Applicate lo stesso modello per l'idrogeno per stimare la lunghezza d'onda della transizione dal livello energetico $n = 3$ a quello $n = 2$.

Esercizi correlati 1C.1, 1C.2

Un'altra sorprendente implicazione dell'Equazione 3 è che *una particella racchiusa in un contenitore non può avere energia nulla*. Essendo 1 il minimo valore di n (il che corrisponde a un'onda di mezza lunghezza d'onda compatibile con la scatola), l'energia più bassa è $E_1 = h^2/8mL^2$. L'energia minima possibile prende il nome di **energia al punto zero**. La sua esistenza significa che, secondo la meccanica quantistica, una particella che si trovi confinata tra due pareti non può essere mai perfettamente a riposo: deve possedere sempre un'energia – in questo caso cinetica – di almeno $h^2/8mL^2$. Il risultato si accorda con il principio di indeterminazione, nel senso che per una particella confinata tra due pareti l'incertezza relativa alla posizione non può essere maggiore della distanza tra tali pareti. Non essendo dunque la posizione *completamente* indeterminata, deve essere indederminato anche il momento lineare, per cui non si può dire che la particella è del tutto ferma: essa deve avere una certa energia cinetica. L'energia al punto zero è un fenomeno puramente quantomeccanico, e per i sistemi macroscopici è piccolissima. Per fare un esempio, una biglia da biliardo sul suo tavolo possiede una energia assolutamente trascurabile di circa 10^{-67} J.

Infine le forme delle funzioni d'onda della particella nella scatola rivelano anch'esse un'informazione interessante. Osserviamo le due funzioni d'onda di energia minima, corrispondenti a $n = 1$ e a $n = 2$. La **Figura 1C.5** mostra, tramite l'ombreggiatura, quale sia la probabilità di rinvenire la particella: si constata che, se la particella è descritta dalla funzione d'onda ψ_1 (e possiede l'energia $h^2/8mL^2$), allora la probabilità maggiore è che essa si trovi nel centro della scatola. Al contrario, se la particella è descritta dalla funzione d'onda ψ_2 (e ha l'energia $h^2/2mL^2$) allora la probabilità di trovarla sarà maggiore nelle regioni tra il centro e le pareti, mentre sarà improbabile rinvenirla nel centro della scatola. Si tenga presente che la funzione d'onda in quanto tale non ha significato fisico proprio: occorre prendere il quadrato di ψ prima di interpretarla in funzione della probabilità di rinvenire la particella da qualche parte.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger con i vincoli imposti dalle condizioni al contorno pertinenti si trova che la particella è in grado di possedere solo determinate energie.

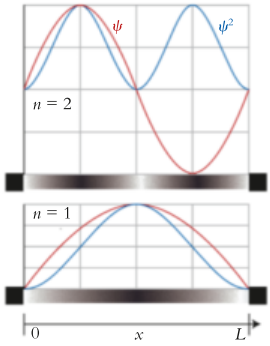


Figura 1C.5 Le due funzioni d'onda (ψ, rosso) di energia più bassa per la particella nella scatola e le densità (ψ^2, blu) corrispondenti. In evidenza anche le densità di probabilità illustrate dal grado di ombreggiatura delle bande sottostanti ciascuna funzione d'onda.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Ora sapete che la posizione e le proprietà di una particella sono espresse da una funzione d'onda, il quadrato della quale esprime la probabilità (come densità di probabilità) che quella particella si trovi in ciascuna regione di spazio. Sapete anche che una funzione d'onda si trova risolvendo l'equazione di Schrödinger, e che una conseguenza del fatto che la funzione d'onda debba inserirsi in una regione di spazio è che una particella confinata in una regione può possedere solo determinate energie discrete.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere l'origine e le forme delle funzioni d'onda di una particella nella scatola.
- ☐ **2.** Calcolare le energie di una particella in una scatola (Esempio 1C.1) e spiegare come esse dipendano dalla lunghezza della scatola e dalla massa della particella.
- ☐ **3.** Spiegare cosa di intende per energia al punto zero e giustificare la sua origine.

CAPITOLO 1C Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con ∫C dx richiedono il calcolo differenziale.

1C.1 (a) Utilizzando il modello della particella nella scatola per l'atomo di idrogeno e trattando l'atomo come un elettrone in una scatola unidimensionale di lunghezza 150 pm, prevedete la lunghezza d'onda della radiazione emessa quando l'elettrone cade dal livello con $n = 5$ al livello con $n = 4$. (b) Ripetete il calcolo per la transizione da $n = 4$ a $n = 3$.

1C.2 (a) Utilizzando il modello della particella nella scatola per l'atomo di elio e trattando l'elettrone in una scatola unidimensionale di lunghezza 100 pm, prevedete la lunghezza d'onda della radiazione emessa quando l'elettrone cade dal livello con $n = 4$ al livello con $n = 1$. (b) Ripetete il calcolo per la transizione da $n = 4$ a $n = 2$.

1C.3 I livelli energetici di una particella di massa m in una scatola quadrata (bidimensionale) di lato L sono dati da $(n_1^2 + n_2^2)h^2/8mL^2$. Esistono livelli con la stessa energia? Se esistono, stabilite i valori dei numeri quantici n_1 e n_2 nei primi tre casi.

1C.4 Riferitevi all'esercizio 1C.3. Posto che un lato della scatola sia doppio dell'altro, i livelli energetici saranno dati da $(n_1^2/L_1^2 + n_2^2/L_2^2) \times h^2/8m$. Possono esserci livelli con energie identiche? In caso affermativo, stabilite i valori dei numeri quantici n_1 e n_2 per i livelli più bassi dotati di energie identiche.

1C.5 (a) Utilizzando un software per l'elaborazione dei grafici, diagrammate la funzione d'onda della particella in una scatola per $n = 2$ e $L = 1$ m. (b) Quanti nodi presenta la funzione d'onda? Dove si verificano tali nodi? (c) Rispondete nuovamente ai quesiti (a) e (b) per $n = 3$. (d) Quali conclusioni di carattere generale è possibile trarre in merito alla relazione che sussiste tra n e il numero di nodi di una funzione d'onda? (e) Convertite il grafico con $n = 2$ nel grafico di distribuzione della densità di probabilità: per quale valore di x è più probabile trovare la particella? (f) Ripetete il quesito (e) per $n = 3$.

1C.6 Verificate le conclusioni tratte nel quesito (d) dell'Esercizio 1C.5 diagrammando la funzione d'onda con $n = 4$ e determinandone il numero di nodi.

∫C dx **1C.7** La funzione d'onda di una particella confinata entro una scatola unidimensionale è data dall'Equazione 2. Confermate che la probabilità di trovare la particella nella metà sinistra della scatola è 1/2 a prescindere dal valore di n.

∫C dx **1C.8** La funzione d'onda di una particella ristretta entro una scatola unidimensionale è data dall'Equazione 2. La probabilità di trovare la particella nel terzo sinistro della scatola dipende da n? In questo caso trovate la probabilità. *Suggerimento*: l'integrale indefinito di $\text{sen}^2\, ax$ è $1/2\, x - (1/4\, a)\, \text{sen}\, (2ax) + \text{costante}$.

CAPITOLO 1D
L'atomo di idrogeno

Quali sono i principi fondamentali della nuova meccanica?

Che cosa ci rivelano questi principi sull'atomo di idrogeno?

In che modo la struttura dell'atomo di idrogeno è stata estesa ad altri atomi?

Capitolo 1C Funzioni d'onda e livelli energetici → **Capitolo 1D** L'atomo di idrogeno → **Capitolo 1E** Gli atomi multielettronici

Il compito che ci attende in questo capitolo consiste nel combinare le proprietà ondulatorie degli elettroni e la loro descrizione tramite una funzione d'onda per costruire un modello quantomeccanico dell'atomo che sia coerente con le osservazioni sperimentali.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'atomo di idrogeno è il più semplice tra tutti gli atomi ed è utulizzato per analizzare le strutture di tutti gli atomi. Pertanto è essenziale per numerose spiegazioni in chimica.

Che cosa dobbiamo già sapere? Ci devono essere familiari il modello nucleare dell'atomo e l'aspetto generale della tavola periodica (*Fondamenti* B), nonché i concetti di funzioni d'onda e di livelli energetici (Capitolo 1C) previsti dalla meccanica quantistica.

1D.1 I livelli energetici

La condizione dell'elettrone in un atomo assomiglia a quella della particella nella scatola (Capitolo 1C), nel senso che esso risulta confinato entro l'atomo, non da pareti ma dall'attrazione del nucleo. Possiamo quindi attenderci che la funzione d'onda dell'elettrone soggiaccia a certe condizioni al contorno, in modo simile ai vincoli che avevamo incontrato adattando l'onda alle pareti di una scatola unidimensionale. Come si è visto per la particella nella scatola, questi vincoli sfociano nella quantizzazione dell'energia e nell'esistenza di livelli energetici discreti. Sin da ora possiamo attenderci che l'elettrone sia confinato in specifici livelli energetici, proprio come richiedono le osservazioni spettroscopiche riassunte nel Capitolo 1A.

Riflessione Lo stato di una particella in una scatola è definito da un unico numero quantico. Quanti numeri quantici ritenete siano necessari per specificare la funzione d'onda di un elettrone nell'atomo di idrogeno?

Le funzioni d'onda e i livelli energetici di un elettrone nell'atomo di idrogeno si trovano risolvendo l'equazione di Schrödinger idonea. Per approntare questa equazione, che è valida per il moto nelle tre dimensioni, utilizziamo l'espressione dell'energia potenziale dell'elettrone di carica $-e$ alla distanza r dal nucleo, di carica $+e$. Come si è osservato in *Fondamenti* A, questa energia potenziale «coulombiana» è:

$$V(r) = \frac{\overbrace{(-e)}^{\text{carica dell'elettrone}} \times \overbrace{(+e)}^{\text{carica del protone}}}{4\pi\varepsilon_0 \underbrace{r}_{\text{distanza dell'elettrone dal protone}}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)$$

La risoluzione dell'equazione di Schrödinger per una particella con questa energia potenziale è ardua, ma lo stesso Schrödinger vi riuscì nel 1927, e trovò che i livelli energetici permessi per un elettrone in un atomo di idrogeno sono

$$E_n = -\frac{h\mathcal{R}}{n^2} \text{ con } \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3\varepsilon_0^2} \quad n = 1, 2, \ldots \qquad (2a)$$

Essi mostrano esattamente la forma suggerita dalla lunghezza d'onda delle righe misurate per via spettroscopica (Capitolo 1A), ma ora la costante di Rydberg, $\mathcal{R}$, è correlata a varie costanti fondamentali. In ambito scientifico, è sempre un elemento di grande soddisfazione constatare che una quantità sperimentale è correlata a una combinazione di costanti fondamentali. Introducendo il valo-

O La permettività nel vuoto, ε_0, è una costante fondamentale. Potete trovare il suo valore alla fine del volume.

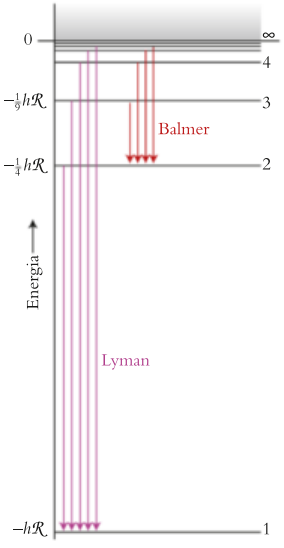


Figura 1D.1 I livelli energetici permessi all'atomo di idrogeno calcolati dall'Equazione 14a. I livelli sono contrassegnati con il numero quantico n, che varia da 1 (per lo stato più basso) all'infinito (per un protone e un elettrone del tutto separati). Si noti come i livelli energetici si avvicinino al crescere di n.

re di queste ultime, quello di $\mathcal{R}$ risulta $3{,}29 \times 10^{15}$ Hz, identico al valore sperimentale. Tale accordo costituisce un trionfo della teoria di Schrödinger e della meccanica quantistica; è facile immaginare il brivido che deve aver provato Schrödinger quando giunse a questo risultato. Un'espressione molto simile vale per altri ioni monoelettronici, quali He^+ e perfino C^{5+}, di numero atomico Z:

$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2} \quad n = 1, 2, \ldots \tag{2b}$$

Che cosa ci dice questa equazione? Innanzitutto, osservate che tutte le energie sono negative, per cui l'elettrone nell'atomo ha un'energia minore quando si trova lontano dal nucleo. Poi, notate che n è un numero quantico, come il numero quantico valido per la particella nella scatola, e il fatto che assuma solo valori interi significa che le energie hanno solo valori discreti. Ora osservate che, poiché n compare al denominatore, le energie di livelli successivi aumentano (diventano meno negative) e tendono a zero: a questo punto l'elettrone sta per sfuggire dall'atomo. Infine, notate che poiché Z figura al numeratore dell'Equazione 2b, quanto maggiore è la carica nucleare, tanto più saldamente l'elettrone è trattenuto dal nucleo.

Un'abilità che è opportuno sviluppare è quella di riflettere sul perché una certa proprietà dipenda in modo particolare da vari parametri. In questo caso vi potreste chiedere perché l'energia dipenda da Z^2 piuttosto che da Z. La ragione scaturisce da due fattori che si sommano tra loro: in primo luogo, un nucleo di numero atomico Z e carica Ze dà origine a un campo Z volte più forte rispetto a quello generato da un singolo protone; in secondo luogo, l'elettrone è più attratto all'interno dalla carica superiore ed è Z volte più vicino al nucleo rispetto a quanto non lo sia nell'atomo di idrogeno. Questi due fattori sono sinergici nel produrre una complessiva diminuzione di energia che è proporzionale a Z^2.

La **Figura 1D.1** mostra i livelli energetici calcolati dall'Equazione 2a. Tutte le energie sono negative, perché vengono misurate rispetto a quella dell'elettrone libero. Ciascun livello è contrassegnato dall'intero n, detto **numero quantico principale**, da $n = 1$ per il primo (il più basso e il più negativo) a $n = 2$ per il secondo e così via fino all'infinito, per il più alto livello energetico pari a zero, quando l'elettrone è sul punto di sfuggire dal nucleo.

La minima energia possibile (la più negativa), per l'elettrone nell'atomo di idrogeno si ottiene per $n = 1$ e vale $-h\mathcal{R}$. Questo stato di minima energia è chiamato **stato fondamentale** dell'atomo. Di norma l'atomo di idrogeno si trova nel proprio stato fondamentale, con l'elettrone associato al livello $n = 1$. Quando l'elettrone vincolato viene eccitato per assorbimento di un fotone, o perché bombardato da altre particelle, la sua energia aumenta fino a un livello con un valore più alto di n. Raggiunge $E = 0$, quando n giunge all'infinito. A quel punto l'elettrone avrà abbandonato l'atomo, in un processo detto **ionizzazione**. L'**energia di ionizzazione**, che discuteremo in maggior dettaglio nel Capitolo 1F, è l'energia minima necessaria per conseguire la ionizzazione partendo dallo stato fondamentale. Qualsiasi ulteriore apporto energetico oltre l'energia di ionizzazione si somma semplicemente all'energia cinetica dell'elettrone libero.

I livelli energetici dell'atomo di idrogeno sono definiti dal numero quantico principale, $n = 1, 2, \ldots$ Come appare dalla Figura 1D.1, essi costituiscono una serie convergente.

1D.2 Gli orbitali atomici

Le funzioni d'onda degli elettroni presenti nell'atomo sono dette **orbitali atomici**, nome scelto per alludere a qualche cosa di meno definito di un'«orbita» elettronica intorno al nucleo e per tener conto della natura ondulatoria dell'elettrone stesso. Le espressioni matematiche degli orbitali atomici – ottenibili dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger – sono più complicate delle funzioni seno valide per la particella nella scatola descritte nel Capitolo 1C, ma le caratteristiche essenziali rimangono uguali. Per di più non si deve mai perdere di vista la sua interpretazione e, cioè che il *quadrato* della funzione d'onda esprime

la densità di probabilità dell'elettrone punto per punto. Per farvi un'idea visiva di tale densità di probabilità, immaginate una nube centrata nel nucleo. La densità della nube rappresenta la probabilità di trovare, in ogni suo punto, l'elettrone, quindi le regioni che appaiono più dense sono quelle in cui è più probabile rinvenire l'elettrone.

Per descrivere la forma di un orbitale atomico, occorre una maniera di identificare l'ubicazione di ciascun punto intorno al nucleo, e poi di attribuirgli il valore della funzione d'onda in quel punto. Dato che un atomo è una sorta di piccola sfera, la cosa più conveniente è di descrivere tale ubicazione rifacendosi alle **coordinate sferiche polari**, che vedono ciascun punto individuato da tre coordinate r, θ e ϕ:

- r è la distanza dal centro dell'atomo;
- θ (theta) è l'angolo disegnato con l'asse z positivo (il «polo nord»), che si può pensare svolga il ruolo della «latitudine» geografica;
- ϕ (phi), l'angolo intorno all'asse z, ossia la «longitudine» geografica.

Le latitudini geografiche sono misurate dall'equatore, non dal polo nord. Il nome tecnico per θ è colatitudine.

Tali coordinate sono illustrate nella **Figura 1D.2**.

Ogni funzione d'onda, che varia in generale da punto a punto, può essere formulata come funzione di queste coordinate: $\psi(r, \theta, \phi)$. Accade, tuttavia, che le funzioni d'onda si possano scrivere tutte come prodotto di una funzione che dipende solamente da r per un'altra che dipende solo dagli angoli θ e ϕ. In altre parole

$$\psi(r, \theta, \phi) = \overbrace{R(r)}^{\text{funzione d'onda radiale}} \times \overbrace{Y(\theta, \phi)}^{\text{funzione d'onda angolare}} \qquad (3)$$

La funzione $R(r)$ è detta **funzione d'onda radiale** ed esprime il modo in cui la funzione d'onda varia a una certa distanza dal nucleo in qualsiasi direzione. La funzione $Y(\theta, \phi)$ è detta **funzione d'onda angolare** ed esprime la dipendenza della funzione d'onda da θ e ϕ.

Le espressioni per un certo numero di orbitali atomici sono riportate nella **Tabella 1D.1a** (per R) e **1D.1b** (per Y). La forma completa delle funzioni d'onda può sembrare estremamente complessa, a prima vista, ma in realtà la loro forma è ragionevolmente semplice (e di certo non richiede di essere memorizzata nei dettagli). Per fare un esempio, la funzione d'onda corrispondente allo stato fondamentale ($n = 1$) dell'atomo di idrogeno è

$$\psi(r, \theta, \phi) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

La quantità a_0 è chiamata **raggio di Bohr** e ha il valore di 52,9 pm. In questo caso, la funzione d'onda è **sfericamente simmetrica**, il che significa che è indipendente dagli angoli θ e ϕ e che, per un dato raggio, il suo valore è identico in tutte le direzioni. La funzione d'onda declina esponenzialmente verso lo zero al crescere di r, ciò significa che la densità di probabilità è massima sul nucleo (per $r = 0$, usando $e^0 = 1$). Il punto-chiave da ricordare è che la funzione d'onda dello stato stazionario declina esponenzialmente con la distanza dal nucleo.

Nel modello di Bohr dello stato a più bassa energia dell'atomo di idrogeno, l'elettrone era considerato in movimento su di un'orbita circolare di raggio a_0 intorno al nucleo.

La distribuzione di un elettrone in un atomo è descritta da una funzione d'onda nota col nome di orbitale atomico.

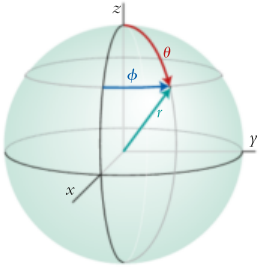


Figura 1D.2 Le coordinate polari sferiche: r è il raggio ed esprime la distanza dal centro, θ è la colatitudine e rappresenta l'angolo intorno all'asse z, e ψ è la «longitudine» e indica l'azimut, ossia l'angolo intorno all'asse x.

Tabella 1D.1
Funzioni d'onda dell'idrogeno* (orbitali atomici), $\psi = RY$

(a) Funzioni d'onda radiali			(b) Funzioni d'onda angolari		
n	l	$R_{nl}(r)$†	l	m_l‡	$Yl, ml\ (\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}$ sen θ cos ϕ
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}$ sen θ sen ϕ
3	0	$\frac{2}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3-\frac{2Zr}{a_0}+\frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$	1	z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}$ cos θ
3	1	$\frac{2}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(2-\frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2}$ sen^2 θ sen 2ϕ
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$	2	yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}$ cos θ sen θ sen ϕ
			2	zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}$ cos θ sen θ cos ϕ
			2	$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2}$ sen^2 θ cos 2ϕ
			2	z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$

* Per esempio, un orbitale 2px ($n = 2, l = 1, «m_l» = x$) dell'idrogeno ($Z = 1$) è

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{2,1}(r)\,Y_{1,x}(\theta,\phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\times\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\text{sen }\theta\cos\phi$$

$$= \frac{1}{(32\pi a^5)^{1/2}}re^{-r/2a_0}\text{sen }\theta\cos\phi$$

e $1/(32\pi a_0^5)^{1/2} = 4{,}9 \times 10^{-6}$ pm$^{-5/2}$

† Nota: vale sempre $a_0 = 4\pi\varepsilon\hbar^2/m_e e^2$, prossimo a 52,9 pm per l'idrogeno, $Z = 1$.

‡ In tutti i casi, salvo $m_l = 0$, gli orbitali designati come x, y e z sono somme e differenze (combinazioni lineari) di orbitali con valori di m_l uguali e opposti.

1D.3 Numeri quantici, gusci e sottogusci

Risolvendo dettagliatamente l'equazione d'onda di Schrödinger per un atomo tridimensionale, si trova che per specificare ciascuna funzione d'onda sono necessari *tre* numeri quantici, che si designano n, l, e m_l:

- n è correlato con le *dimensioni* e con l'*energia* dell'orbitale.
- l è correlato con la sua *forma geometrica*.
- m_l è correlato con la sua *orientazione* nello spazio.

Ci siamo già imbattuti in n, il numero quantico principale che specifica l'energia dell'orbitale (tramite l'Equazione 2) in un atomo monoelettronico. In tale tipo di atomo, tutti gli orbitali atomici con valore di n uguale hanno la medesima energia e si dice che appartengono al medesimo **guscio** (o *strato*) dell'atomo. Il nome guscio riflette il fatto che la regione di maggior densità di probabilità di trovare l'elettrone è come un guscio scavato il cui raggio aumenta all'aumentare del valore di n.

Il secondo numero quantico necessario per specificare un orbitale è l, il **numero quantico di momento angolare orbitale**, il quale può assumere i valori

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

Per un dato valore di n esistono n valori distinti di l. Per esempio, con $n = 3$, l può assumere il valore 0, 1 o 2. Di conseguenza gli orbitali di un guscio di numero quantico principale n rientrano in n gruppi (ciascuno identificato da un diverso valore di l), che si dicono **sottogusci**

(o *sottostrati*). Nel livello $n = 1$ ($l = 0$) vi è un unico sottoguscio, nel livello $n = 2$ ($l = 0$ e 1) ve ne sono due, nel livello $n = 3$ ve ne sono 3 ($l = 0$, 1 e 2), e così via. Tutti gli orbitali di $l = 0$ si chiamano **orbitali *s***, quelli di $l = 1$ si chiamano **orbitali *p***, quelli di $l = 2$ si chiamano **orbitali *d*** e quelli di $l = 3$ si chiamano **orbitali *f***:

valore di l	0	1	2	3
tipo di orbitale	*s*	*p*	*d*	*f*

Questa simbologia degli orbitali atomici deriva dal fatto che le righe spettroscopiche un tempo si classificavano come *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*.

Benché siano possibili livelli di l ancora più elevati (corrispondenti a orbitali *g*, *h*, ecc.), quelli di cui i chimici si servono in pratica sono esclusivamente i valori più bassi: 0, 1, 2 e 3.

Mentre il valore di n serve a calcolare l'energia di un elettrone, il valore di l serve a calcolarne un'altra proprietà fisica; come lascia intuire il nome, l indica quale sia il **momento angolare orbitale** dell'elettrone, una misura della velocità (nel significato classico del termine) alla quale l'elettrone si muove intorno al nucleo:

$$\text{momento angolare orbitale} = \{l(l+1)\}^{1/2}\,\underbrace{h/2\pi}\,\hbar \qquad (4)$$

Un elettrone di un orbitale *s* (un «elettrone *s*»), per il quale $l = 0$, ha momento angolare orbitale zero, e ciò vuol dire che dobbiamo immaginarlo non «circolante» intorno al nucleo, bensì semplicemente distribuito sfericamente intorno a esso. L'elettrone associato a un orbitale *p* ($l = 1$) possiede momento angolare orbitale non nullo (di grandezza $2^{1/2}\,\hbar$); si può quindi considerare che esso «circoli» intorno al nucleo. Un elettrone in un orbitale *d* ($l = 2$) ha momento angolare orbitale maggiore ($6^{1/2}\,\hbar$), uno in un orbitale *f* ($l = 3$) ancora maggiore ($12^{1/2}\,\hbar$), e così via.

Una caratteristica importante dell'atomo di idrogeno è che gli orbitali di un dato guscio possiedono tutti la medesima energia, quale che sia il valore del loro momento angolare orbitale (dall'Equazione 2 si vede che l non figura nell'espressione dell'energia). Si dice che gli orbitali di un guscio dell'atomo di idrogeno sono **degeneri**, vale a dire hanno la stessa energia. Tale degenerazione vale soltanto per l'atomo di idrogeno e per gli ioni monoelettronici (come He^+ e C^{5+}).

Il terzo numero quantico necessario a specificare un orbitale è m_l, il **numero quantico magnetico**, che distingue i singoli orbitali nell'ambito di uno stesso sottoguscio. Esso può assumere i valori

$$m_l = l, l-1, \ldots, -l$$

Per un dato valore di l sussistono $2l + 1$ valori di m_l, quindi $2l + 1$ orbitali per ogni sottoguscio di numero quantico l. Per esempio, per un orbitale quando $l = 1$, $m_l = +1, 0, -1$; dunque in un dato guscio esistono tre orbitali *p*. In alternativa si può dire che un sottoguscio con $l = 1$ è costituito da tre orbitali. Orbitali con lo stesso valore di l ma con valori differenti di m_l sono degeneri anche in atomi con più elettroni. Quindi i tre orbitali *p* di un guscio sono degeneri sia nell'idrogeno che negli atomi con più elettroni.

È utile sapere che... poiché il numero quantico magnetico può avere valori positivi o negativi, per i valori positivi di m_l si riporta sempre il segno +, per esempio si scrive $m_l = +1$ e non $m_l = 1$.

Il numero quantico magnetico indica l'orientazione del moto orbitale dell'elettrone. Specificamente dice che il momento angolare orbitale intorno a un asse arbitrario è uguale a $m_l\hbar$, con il resto del moto orbitale (così da raggiungere il totale di $\{l(l+1)\}^{1/2}\,\hbar$) che si esplica intorno ad altri assi. Per esempio, se $m_l = +1$, allora il momento angolare orbitale dell'elettrone intorno a un asse arbitrario sarà $+\hbar$, mentre, per $m_l = -1$, il momento angolare orbitale intorno allo stesso asse è $-\hbar$. La differenza di segno vuol dire che il verso del moto è contrapposto, con l'elettrone in un determinato stato che circola in senso orario e quello nell'altro stato in senso antiorario. Quando $m_l = 0$, l'elettrone non si muove intorno all'asse dato, ma si distribuisce semplicemente attorno a esso.

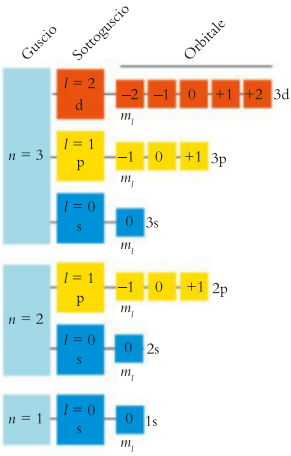


Figura 1D.3 L'organizzazione di gusci, sottogusci e orbitali nell'atomo, insieme con i corrispondenti numeri quantici. Si noti che il numero quantico m_l è una notazione alternativa per i vari orbitali: in chimica è più abituale l'uso dei simboli *x*, *y* e z, come mostrano le Figure 1D.9 -1D.11.

Tabella 1D.2
I numeri quantici degli elettroni negli atomi

Nome	Simbolo	Valori	Specifica	Indica
Principale	n	1, 2, …	il guscio	la dimensione
Momento angolare orbitale*	l	0, 1, …, $n-1$	il sottoguscio: l = 0, 1, 2, 3, 4, … s, p, d, f, g, …	la forma
Magnetico	m_l	$l, l-1, \ldots, -l$	gli orbitali di un sottoguscio	l'orientazione
Magnetico di spin	ms	+1/2, −1/2	lo stato di spin	il verso dello spin

* Si definisce anche *numero quantico azimutale*.

La gerarchia di gusci e sottogusci è riepilogata nella Figura 1D.3 e nella Tabella 1D.2.

Gli orbitali atomici sono specificati dai numeri quantici n, l e m_l e sono organizzati in gusci e sottogusci.

1D.4 La forma degli orbitali

Ogni possibile combinazione dei tre numeri quantici specifica un singolo orbitale e funziona come un «indirizzo» per l'elettrone che lo «occupa», vale a dire, per l'elettrone che ha una distribuzione definita da quella funzione d'onda. Per esempio, un elettrone nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno presenta la specificazione $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$. Essendo $l = 0$, la funzione d'onda dello stato fondamentale è un esempio di orbitale *s* e si denota 1*s*. Ciascun guscio comprende un orbitale *s*, e a sua volta l'orbitale *s* di un guscio con numero quantico n è detto **orbitale *ns***.

Gli orbitali *s* sono tutti indipendenti dagli angoli θ e ϕ, per cui li definiamo **sfericamente simmetrici** (Figura 1D.4). La densità di probabilità di un elettrone nel punto (r, θ, ϕ), quando si trova in un orbitale 1*s*, è data dal quadrato della funzione d'onda corrispondente (che abbiamo già visto prima):

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \qquad (5)$$

In questo caso, la densità di probabilità è indipendente dall'angolo, e per semplicità può essere scritta come $\psi^2(r)$. In linea di principio la nube che rappresenta la densità di probabilità non si assottiglia mai fino ad annullarsi completamente, anche se il valore di r diviene grandissimo. Potremmo perciò pensare all'atomo come a un'entità più grande della Terra! Tuttavia, non esiste praticamente alcuna probabilità di rinvenire l'elettrone a distanza di oltre 250 pm dal nucleo, per cui di fatto gli atomi sono piccolissimi. Come si deduce dall'elevata densità della nube in corrispondenza del nucleo nella Figura 1D.4, l'elettrone nell'orbitale *s* ha probabilità non nulla di trovarsi proprio nel nucleo: essendo $l = 0$, non vi è momento angolare orbitale che lo scagli lontano da lì.

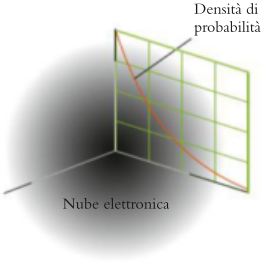


Figura 1D.4 La nube elettronica tridimensionale che corrisponde a un elettrone nell'orbitale 1s dell'idrogeno. L'intensità dell'ombreggiatura rappresenta la probabilità di rinvenire l'elettrone nei vari punti. Il grafico sovrapposto mostra come varia la probabilità al variare della distanza del punto dal nucleo lungo un raggio qualunque.

Riflessione In che cosa pensate che differisca l'orbitale 1*s* di He^+ dall'analogo orbitale di H?

ESEMPIO 1D.1 **Il calcolo della probabilità di trovare un elettrone in una certa posizione**

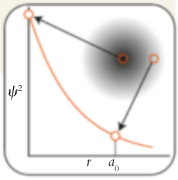
La conoscenza delle probabili posizioni degli elettroni negli atomi (e nelle molecole) è fondamentale per comprenderne le proprietà, ed è importante essere in grado di interpretare le loro funzioni d'onda. Considerate l'elettrone nell'orbitale 1*s* dell'atomo di idrogeno. Quale probabilità sussiste di rinvenire l'elettrone in una piccola regione a distanza a_0 dal nucleo, rispetto alla probabilità di trovarlo nella stessa piccola regione situata proprio nel nucleo?

PREVISIONE Ci si aspetta che la probabilità sia minore poiché la funzione d'onda decade esponenzialmente con la distanza dal nucleo.

STRATEGIA Dobbiamo confrontare le densità di probabilità relative a due posizioni. Per farlo, consideriamo il rapporto dei quadrati delle funzioni d'onda nelle due posizioni. Dato che la densità di probabilità è indipendente dall'angolo quando $l = 0$, come evidenziato nel testo, scriviamo la funzione d'onda semplicemente come $\psi(r)$ anziché nella forma, più complicata, $\psi(r, \theta, \phi)$.

RISOLUZIONE

Il rapporto tra la probabilità di rinvenire l'elettrone a una distanza a_0 dal nucleo e la probabilità di rinvenirlo sul nucleo è:



$$\frac{\text{Densità di probabilità a } r = a_0}{\text{Densità di probabilità a } r = 0} = \frac{\psi^2(a_0)}{\psi^2(0)}$$

Da $\psi^2(r, \theta, \phi) = (1/\pi a_0^3)e^{-2r/a_0}$, osservando che $(1/\pi a_0^3)$ si elide tra numeratore e denominatore, abbiamo:

$$\frac{\psi^2(a_0)}{\psi^2(0)} = \frac{e^{-2a_0/a_0}}{e^0} = e^{-2} = 0{,}14$$

(e^{-2} sopra e^{-2a_0/a_0}; $e^0 = 1$)

CONCLUSIONE Come previsto, la probabilità di trovare l'elettrone in una piccola regione alla distanza a_0 dal nucleo non supera il 14% rispetto a quella di ritrovarlo in una regione simile centrata sul nucleo.

Autoesame 1D.1A Calcolate lo stesso rapporto per il punto più distante in $r = 2a_0$, distanza doppia dal nucleo rispetto a prima.

[*Risposta*: 0,018]

Autoesame 1D.1B Calcolate lo stesso rapporto per una distanza $3a_0$ dal nucleo.

Esercizi correlati 1D.3, 1D.4

Il valore di ψ^2 consente di prevedere la probabilità di trovare l'elettrone in una data regione alla distanza r dal nucleo; supponiamo però di voler conoscere la probabilità totale di rinvenire l'elettrone alla distanza r dal nucleo a prescindere dalla direzione. Per calcolare questa probabilità si usa la **funzione di distribuzione radiale**, P. Specificamente la probabilità che l'elettrone sia rinvenibile entro un guscio sottile di raggio r e spessore δr è data da $P(r)\delta r$ (**Figura 1D.5**), con

$$P(r) = r^2 R^2(r) \qquad \textbf{(6a)}$$

Per gli orbitali s, $\psi = RY = R/2\pi^{1/2}$, così $R^2 = 4\pi\psi^2$ e tale espressione risulta uguale a

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) \qquad \textbf{(6b)}$$

Questa espressione è quella che vedrete normalmente proposta; essa vale tuttavia soltanto per gli orbitali s mentre l'Equazione 6a si applica a qualsiasi tipo di orbitale.

Si stia attenti a distinguere la funzione di distribuzione radiale dalla funzione d'onda e dal suo quadrato, cioè la densità di probabilità:

- la funzione d'onda in quanto tale descrive, tramite $\psi^2(r, \theta, \phi)\,\delta V$, la probabilità di trovare l'elettrone in un piccolo volume δV in una certa posizione (specificata da r, θ, e ϕ);
- la funzione di distribuzione radiale descrive, tramite $P(r)\delta r$, la probabilità di trovare l'elettrone tra r e $r+\delta r$, *sommata* su tutti i valori di θ e di ϕ.

La funzione di distribuzione radiale relativa alla popolazione della Terra, per esempio, è zero fino a 6400 km dal centro della Terra, si innalza bruscamente e poi torna a declinare fin quasi a zero (il «quasi» tiene conto del piccolo numero di persone che vivono sui monti o volano sugli aeroplani).

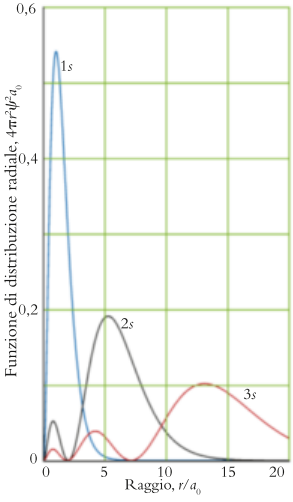


Figura 1D.5 La funzione di distribuzione radiale dice qual è la densità di probabilità di rinvenire un elettrone a un dato raggio, a prescindere dalla direzione. Il grafico mostra la funzione di distribuzione radiale relativa agli orbitali 1*s*, 2*s* e 3*s* dell'idrogeno. Si noti che il raggio più probabile (corrispondente al massimo più elevato) aumenta con l'aumentare di n.



Figura 1D.6 L'orbitale 1*s*. Il modo più semplice di rappresentare un orbitale atomico è una superficie di contorno, cioè una superficie all'interno della quale vi è un'elevata probabilità (in genere, il 90%) di trovare l'elettrone. Impiegheremo il colore azzurro per indicare gli orbitali *s*, ma tale colore è solo un ausilio per facilitare la loro identificazione. L'ombreggiatura all'interno della superficie di contorno indica in modo approssimativo la densità elettronica in ciascun punto. Quanto più scura è l'ombreggiatura, tanto maggiore è la probabilità di trovare l'elettrone a quella distanza dal nucleo. Animazione 1D.6

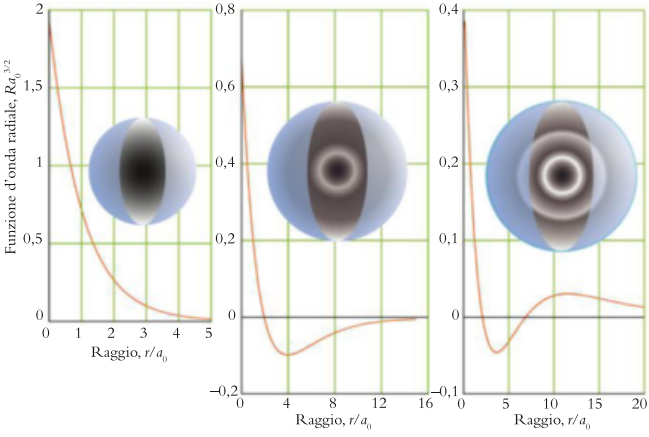


Figura 1D.7 Le funzioni d'onda radiali dei primi tre orbitali *s* di un atomo di idrogeno. Si noti come il numero dei nodi radiali aumenti (secondo $n - 1$) con la distanza media dell'elettrone dal nucleo (si confronti con la Figura 1D.5). Dato che la densità di probabilità è data da ψ^2, gli orbitali *s* corrispondono tutti a una densità di probabilità non nulla nel nucleo. Grafico interattivo 1D.7

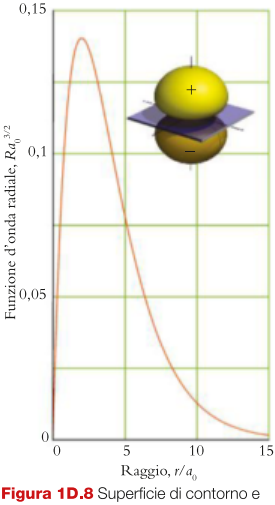


Figura 1D.8 Superficie di contorno e variazione radiale dell'orbitale 2*p* lungo l'asse *z* (verticale). Gli orbitali *p* hanno superficie di contorno di forma simile, compreso un piano nodale. Si noti come l'orbitale abbia segno diverso dalle due parti del piano nodale (lo si è reso evidente mediante la diversa colorazione).

Si noti che per *tutti* gli orbitali, non solo per gli *s*, P è zero nel nucleo, per il semplice fatto che il guscio nel quale cerchiamo di trovare l'elettrone è stato contratto fino a dimensioni nulle (nel nucleo la densità di probabilità per un orbitale *s* non è nulla, ma ora stiamo moltiplicando per un volume, $4\pi r^2\delta r$, che si annulla nel nucleo, $r = 0$). All'aumentare di r il valore di $4\pi r^2$ aumenta (il guscio si amplia), ma per un orbitale 1*s* il quadrato della funzione d'onda, ψ^2, declina verso lo zero. Di conseguenza il prodotto di $4\pi r^2$ per ψ^2 parte da zero, passa per un massimo e torna a declinare fino a zero. Il valore di P è massimo per a_0, il raggio di Bohr, il quale, quindi, corrisponde al raggio al quale un elettrone nell'orbitale 1*s* ha la massima probabilità di trovarsi.

Riflessione In che cosa la funzione di distribuzione radiale per l'elettrone di He^+ si differenzierà da quella dell'elettrone di H?

Invece di rappresentare l'orbitale *s* in forma di nube, i chimici usano tracciarne la **superficie di contorno**, una superficie che comprende le regioni più dense della nube. Pur essendo più facile da rappresentare graficamente, la superficie di contorno non fornisce la migliore rappresentazione dell'atomo, il quale ha margini «sfumati», e non netti come la superficie di contorno potrebbe lasciare intendere. Nonostante questa limitazione, la superficie di contorno è molto utile, perché l'elettrone ha maggiore probabilità di trovarsi solo dentro la superficie di contorno dell'orbitale. L'orbitale *s* ha superficie di contorno sferica (Figura 1D.6), perché sferica è la nube elettronica. Gli orbitali *s* di energia superiore possiedono superfici di contorno sferiche di diametro maggiore e presentano anche una più complicata variazione radiale, con nodi la cui localizzazione può essere individuata esaminando le funzioni d'onda (Figura 1D.7).

La superficie di contorno di un orbitale *p* ha due lobi (Figura 1D.8) contrassegnati con + e − a indicare che la funzione d'onda assume segno differente nelle due regioni. Per esempio, l'orbitale $2p_z$ è proporzionale a $\cos\theta$ e con l'aumen-

tare di θ da 0 a π mentre ci si sposta nell'atomo da «polo» a «polo», cosθ cambia da +1 (per $\theta = 0$, il «polo nord») a −1 ($\theta = \pi$, il «polo sud»), passando per 0 (all'equatore, quando $\theta = \pi/2$). Quindi, la funzione d'onda è positiva in un emisfero e negativa nell'altro, come rappresentato dalla superficie di contorno della Figura 1D.8. I due lobi di un orbitale *p* sono separati da una regione piana, che chiamiamo **piano nodale**, passante per il nucleo e per la quale $\psi = 0$: la funzione d'onda inverte il suo segno quando lo attraversa. Su questo piano l'**elettrone *p***, un elettrone che occupa un orbitale *p*, non si troverà mai perché qui la fusione d'onda vale zero. Tale differenza rispetto agli orbitali *s* scaturisce dal fatto che un elettrone appartenente a un orbitale *p* possiede momento angolare orbitale non nullo, che lo scaglia lontano dal nucleo.

Riflessione Un orbitale 2*p* ha un nodo radiale? *Suggerimento*: riflettete sulla definizione di nodo presentata nel Capitolo 1C.

Vi sono tre orbitali *p* per ogni sottoguscio, corrispondenti ai numeri quantici $m_l = +1, 0, -1$. I chimici però usano riferirsi agli orbitali in base agli assi lungo i quali decorrono i lobi, per cui parlano di orbitali p_x, p_y e p_z (**Figura 1D.9**).

Un sottoguscio con $l = 2$ è costituito da cinque orbitali *d*, ognuno dotato di quattro lobi, eccetto quello che si designa d_{z^2}, la cui sagoma è più complicata (**Figura 1D.10**). Ancora più complicata è la sagoma dei sette orbitali *f* corrispondenti al sottoguscio con $l = 3$ (**Figura 1D.11**).

Come abbiamo spiegato nel Capitolo 1C, all'aumentare del valore di *n* per una particella in una scatola aumenta anche il numero dei nodi nella funzione d'onda: ciascuna funzione d'onda ha $n - 1$ nodi. Lo stesso vale anche per gli orbitali atomici; anch'essi hanno $n - 1$ nodi: un orbitale con numeri quantici *n* e *l* ha *l* nodi angolari e $n - l - 1$ nodi radiali. All'aumentare del numero quantico principale *n* per un dato valore di *l*, appaiono nodi addizionali.

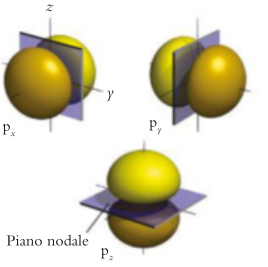


Figura 1D.9 Esistono tre orbitali *p* per ogni data energia, tutti decorrenti lungo gli assi ortogonali. Per indicare gli orbitali *p* faremo uso del colore giallo: le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda. Animazione 1D.9

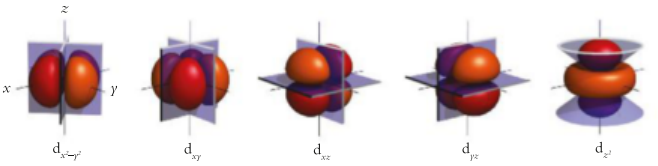


Figura 1D.10 La superficie di contorno degli orbitali *d* è più complicata di quella degli orbitali *s* o *p*. Esistono, infatti, cinque orbitali *d* per ogni energia data; quattro di essi mostrano quattro lobi ciascuno, uno è leggermente differente. In ogni caso un elettrone che occupi un orbitale *d* non verrà mai a trovarsi nel nucleo. Ci serviremo della colorazione arancione per contraddistinguere gli orbitali *d*: le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda. Le superfici blu rappresentano i piani nodali. Animazione 1D.10

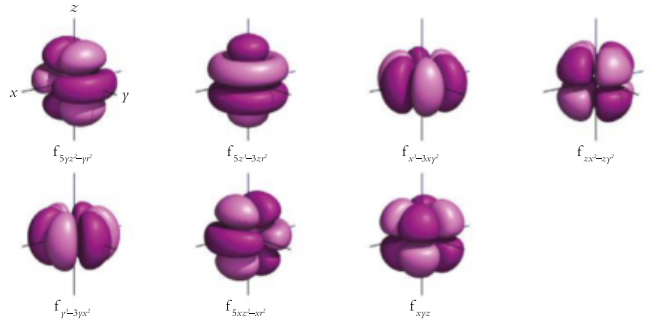


Figura 1D.11 I sette orbitali *f* di un guscio ($l = 3$) hanno aspetto molto complesso, e nel testo non ne riproporremo la forma specifica; però la loro esistenza è importante per capire la tavola periodica, la presenza dei lantanoidi e degli attinoidi (i «lantanidi» e gli «attinidi») e le proprietà degli ultimi elementi del blocco *d*. Le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda.

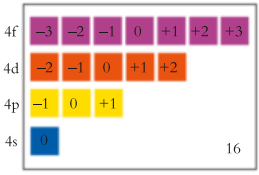


Figura 1D.12 Nel guscio con $n = 4$ esistono 16 orbitali, ciascuno capace di far posto a due elettroni (vedi Paragrafo 1D.6), per un totale di 32 elettroni.

Il numero totale degli orbitali presenti in un guscio di numero quantico principale n è n^2 e, per confermarlo, occorre ricordare che l assume n valori interi compresi tra 0 e $n-1$, e che il numero degli orbitali di un sottoguscio per un dato valore di l è $2l + 1$. Per esempio, per $n = 4$ vi sono quattro sottogusci con $l = 0, 1, 2,$ e 3, costituiti rispettivamente da un orbitale s, tre orbitali p, cinque orbitali d e sette orbitali f. Esisteranno allora, nel guscio di $n = 4$, $1 + 3 + 5 + 7 = 16$, ossia 4^2, orbitali (Figura 1D.12).

La forma di un orbitale atomico è rappresentata dalla sua superficie di contorno, e la distanza media di un elettrone dal nucleo è calcolata dalla funzione di distribuzione radiale.

1D.5 Lo spin elettronico

Il calcolo effettuato da Schrödinger dell'energia degli orbitali dell'idrogeno costituì una pietra miliare nell'elaborazione della moderna teoria atomica, tuttavia le righe spettrali non presentavano esattamente la frequenza da lui prevista. Nel 1925 (prima del lavoro di Schrödinger ma dopo lo sviluppo del primo modello atomico di Bohr), due fisici americani di origine olandese, Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, proposero la spiegazione delle lievi deviazioni osservate. Essi suggerirono l'idea che un elettrone si comporti per alcuni versi come una sfera in rotazione, qualcosa di simile a un pianeta che ruoti intorno al proprio asse. Tale proprietà costituisce il cosiddetto **spin**. La teoria di Schrödinger non prendeva in considerazione lo spin, che emerse quando il fisico inglese Dirac trovò un modo (nel 1928) per combinare la teoria della relatività di Einstein con l'approccio di Schrödinger.

Secondo la meccanica quantistica l'elettrone ha accesso a due stati di spin, rappresentati con le frecce ↑ e ↓ o con le lettere greche α e β. Possiamo immaginare che l'elettrone sia in grado di ruotare in senso antiorario a una certa velocità (stato ↑) o in senso orario esattamente alla stessa velocità (stato ↓). I due stati di spin sono contraddistinti da un quarto numero quantico, il **numero quantico magnetico di spin**, m_s, che può assumere due soli valori: $+1/2$ denota un elettrone ↑ e $-1/2$ denota un elettrone ↓ (Figura 1D.13). La Scheda 1D.1 descrive l'esperimento che ha confermato queste proprietà dello spin elettronico.

L'elettrone possiede la proprietà dello spin; essa è descritta dal numero quantico $m_s = \pm 1/2$.

1.D.6 La struttura elettronica dell'idrogeno

Nello stato fondamentale, l'elettrone è al suo livello più basso di energia, lo stato con $n = 1$. L'unico orbitale con $n = 1$ è l'1s; si dice comunemente che l'elettrone **occupa** un orbitale 1s, o che è un «elettrone 1s». Nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno l'elettrone è descritto dai seguenti valori dei quattro numeri quantici:

$$n = 1 \qquad l = 0 \qquad m_l = 0 \qquad m_s = +\tfrac{1}{2} \text{ o } -\tfrac{1}{2}$$

L'elettrone potrà godere dell'uno o dell'altro stato di spin.

Quando l'atomo acquista l'energia sufficiente (assorbendo, per esempio, un fotone di radiazione) da permettere al suo elettrone di raggiungere il guscio di $n = 2$, potrà essere occupato uno qualsiasi dei quattro orbitali di quello strato. In tale strato esistono un orbitale 2s e tre orbitali 2p, che nell'idrogeno sono caratterizzati tutti dalla stessa energia. Quando l'elettrone è descritto da una di tali funzioni d'onda, diciamo che occupa un orbitale 2s o uno dei tre orbitali 2p, oppure che esso stesso è un «elettrone 2s» o un «elettrone 2p». La distanza media che separa l'elettrone dal nucleo quando occupa un orbitale del guscio

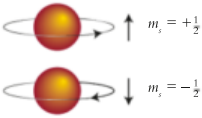


Figura 1D.13 I due stati di spin possono essere rappresentati con una rotazione oraria o antioraria intorno a un asse passante per l'elettrone. Sono identificati dal numero quantico m_s e, visivamente, dalle frecce disegnate sulla destra.

SCHEDA 1D.1 Come facciamo a sapere… che l'elettrone possiede uno spin?

Lo spin dell'elettrone fu scoperto sperimentalmente da due scienziati tedeschi, Otto Stern e Walter Gerlach, nel 1922, sfruttando il fatto che le cariche elettriche in movimento generano un campo magnetico, per cui un elettrone in rotazione dovrebbe comportarsi come un magnetino lineare.

Stern e Gerlach nel loro esperimento (**Figura 1**) eliminarono l'aria da un contenitore instaurandovi poi un campo magnetico fortemente disomogeneo. A questo punto lanciarono un fascio sottile di atomi di argento indirizzandolo verso un rivelatore. L'atomo di argento possiede un unico elettrone spaiato, mentre gli altri 46 sono appaiati. Di conseguenza l'atomo si comporta come un unico elettrone spaiato in moto su una piattaforma pesante, vale a dire il resto dell'atomo (vedi Capitolo 1E).

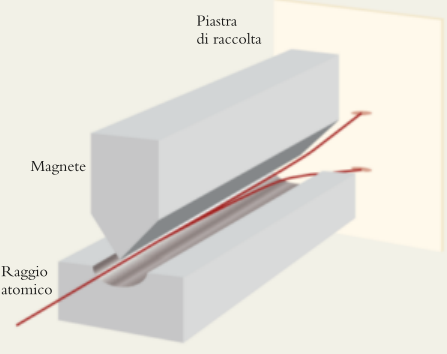


Figura 1 Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato da Stern e Gerlach. Passando tra i poli di un magnete, un fascio di atomi si separa in due. Gli atomi di uno dei due nuovi fasci hanno un elettrone dispari ↑ quelli dell'altro un elettrone dispari ↓.

Se l'elettrone in rotazione si comportasse come una sfera rotante, l'asse di rotazione potrebbe presentare qualsiasi orientazione, e l'elettrone si comporterebbe come un magnete lineare in grado di assumere qualsiasi orientazione rispetto al campo magnetico esterno. In questo caso al rivelatore dovrebbe comparire una banda ampia di atomi d'argento, in quanto il campo eserciterebbe la sua spinta in misura diversa a seconda dell'orientazione dello spin. Fu proprio quello che Stern e Gerlach osservarono al loro primo tentativo.

Ma i risultati iniziali erano ingannevoli. L'esperimento è arduo, perché nel raggio gli atomi si urtano a vicenda, perciò un atomo che si muove in una certa direzione può essere sbalzato dagli altri in una direzione differente. Quando Stern e Gerlach reiterarono l'esperimento, si servirono di un raggio atomico molto meno denso, riducendo, di conseguenza, il numero degli urti interatomici. Questa volta essi registrarono due sole bande sottili. Una di esse era costituita dagli atomi che si muovevano lungo il campo magnetico con una certa orientazione dello spin, l'altra di atomi con l'orientazione opposta. Le due strette bande confermavano non solo che l'elettrone possiede uno spin, ma anche che questo può assumere due sole orientazioni.

Lo spin elettronico sta a fondamento della tecnica sperimentale detta *risonanza paramagnetica elettronica* (EPR), applicata per studiare struttura e moto delle molecole e degli ioni con elettroni spaiati. La tecnica consente di rilevare l'energia necessaria a far commutare lo spin degli elettroni da un'orientazione all'altra. Come l'esperimento di Stern e Gerlach, questa tecnica ha esito positivo solo se applicata a ioni e molecole con elettroni spaiati.

Ulteriori letture

Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics, apparso in *Physics Today*, Dicembre 2003, p. 53. L'articolo è disponibile online all'indirizzo: http://www.fhi-berlin.mpg.de/mp/friedrich/PDFs/ptsg.pdf.

$n = 2$ è maggiore di quando esso si trova nel guscio di $n = 1$, per cui si può pensare che l'atomo si rigonfi con l'aumentare dell'energia acquistata.

Se l'atomo acquista energia ancora maggiore, l'elettrone potrà passare al guscio $n = 3$, e l'atomo risulterà anche più grande. In tale guscio l'elettrone sarà in grado di occupare uno qualunque dei nove orbitali (un orbitale 3*s*, 3 orbitali 3*p*, cinque orbitali 3*d*). Un ulteriore aumento di energia allontanerebbe ulteriormente l'elettrone dal nucleo, per esempio fino al guscio $n = 4$, dove sono disponibili 16 orbitali (un orbitale 4*s*, tre orbitali 4*p*, cinque orbitali 4*d* e sette orbitali 4*f*). Per finire, l'assorbimento di energia sufficiente può indurre l'elettrone a svincolarsi completamente dal nucleo abbandonando l'atomo.

Autoesame 1D.2A I tre numeri quantici dell'elettrone in un certo stato dell'atomo di idrogeno sono $n = 4$, $l = 2$ e $m_l = -1$. In quale tipo di orbitale si situa l'elettrone?

[*Risposta*: 4*d*]

Autoesame 1D.2B I tre numeri quantici dell'elettrone in un certo stato dell'atomo di idrogeno sono $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = -1$. In quale tipo di orbitale si situa l'elettrone?

Lo stato dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è definito dai quattro numeri quantici n, l, m_l e m_s; all'aumentare del valore di n, aumentano anche le dimensioni dell'atomo.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che gli elettroni negli atomi sono descritti da funzioni d'onda chiamate orbitali atomici e che ciascun orbitale è specificato da tre numeri quantici: n, l, m_l. Ora sapete che la forma e l'energia di un dato orbitale si calcolano risolvendo l'appropriata equazione di Schrödinger. Avete anche incontrato la proprietà detta «spin dell'elettrone».

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Valutare la probabilità relativa di trovare un elettrone a una distanza data dal nucleo di un atomo (Esempio 1D.1).
- ☐ **2.** Denominare i quattro numeri quantici e illustrare la relazione di ciascuno con le proprietà e l'energia relativa degli orbitali atomici (Paragrafi 1D.1-1D.4).
- ☐ **3.** Descrivere le proprietà dello spin dell'elettrone (Paragrafo 1D.5).
- ☐ **4.** Descrivere la struttura di un atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale e nei suoi stati eccitati (Paragrafo 1D.6).

CAPITOLO 1D Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con ∫dx richiedono il calcolo differenziale.

1D.1 Quali delle seguenti grandezze aumentano quando l'elettrone in un atomo di idrogeno effettua una transizione dall'orbitale 1*s* a un orbitale 2*p*? (a) L'energia dell'elettrone. (b) Il valore di n. (c) Il valore di l. (d) Il raggio dell'atomo.

1D.2 Quali delle seguenti grandezze aumentano quando l'elettrone in un atomo di idrogeno effettua una transizione dall'orbitale 2*s* a un orbitale 2*p*? (a) L'energia dell'elettrone. (b) Il valore di n. (c) Il valore di l. (d) Il raggio dell'atomo.

1D.3 Calcolate la probabilità di rinvenire un elettrone in una piccola regione dell'orbitale 1*s* dell'idrogeno alla distanza $0{,}55a_0$ dal nucleo in rapporto alla probabilità di rinvenirlo in una regione ugualmente piccola situata esattamente sul nucleo.

1D.4 Calcolate la probabilità di rinvenire un elettrone in una piccola regione dell'orbitale 1*s* dell'idrogeno alla distanza $0{,}83a_0$ dal nucleo in rapporto alla probabilità di rinvenirlo in una regione ugualmente piccola situata esattamente sul nucleo.

1D.5 Dimostrate che per un atomo il cui elettrone occupi ognuno dei tre orbitali *p* di un dato guscio la distribuzione elettronica gode di simmetria sferica.

1D.6 Dimostrate che, se la funzione di distribuzione radiale si definisce come $P = r^2R^2$, allora per un orbitale *s* risulta $P = 4\pi r^2\psi^2$.

∫dx **1D.7** Quale probabilità sussiste di rinvenire un elettrone in qualunque punto di una sfera di raggio (a) a_0 o (b) $2a_0$ nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno?

∫dx **1D.8** A quale distanza dal nucleo sussiste la massima probabilità di rinvenire l'elettrone se occupa (a) un orbitale 3*d* o (b) un orbitale 3*s* dell'atomo di idrogeno?

1D.9 (a) Fate uno schizzo delle superfici di contorno corrispondenti agli orbitali 1*s*, 2*p* e 3*d*. (b) Che cosa si intende per nodo? (c) Quanti nodi radiali e *superfici nodali* angolari possiede ciascun orbitale? (d) Prevedete il numero dei piani nodali che dovrebbero corrispondere a un orbitale 4*f*.

1D.10 Descrivete la differenza tra le orientazioni degli orbitali d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ rispetto agli assi cartesiani di riferimento. Potete utilizzare gli orbitali atomici interattivi che si trovano sul sito web del libro.

1D.11 Quanti orbitali si contano nei sottogusci aventi l uguale a (a) 0; (b) 2; (c) 1; (d) 3?

1D.12 (a) Quanti sottogusci corrispondono al numero quantico principale $n = 6$? (b) Identificateli nella forma 6*s*, ecc. (c) Quanti orbitali vi sono nel guscio $n = 6$?

1D.13 Quanti valori del numero quantico l sono possibili per $n = 7$? (b) Quanti valori di m_l sono permessi a un elettrone del sottoguscio 6*d*? (c) Quanti valori di m_l sono permessi a un elettrone del sottoguscio 3*p*? (d) Quanti sottogusci si contano nel guscio $n = 4$?

1D.14 (a) Quanti valori del numero quantico l sono possibili per $n = 6$? (b) Quanti valori di m_l sono permessi a un elettrone del sottoguscio 5*f*? (c) Quanti valori di m_l sono permessi a un elettrone del sottoguscio 2*s*? (d) Quanti sottogusci si contano nel guscio $n = 3$?

1D.15 Quali sono i numeri quantici principale e di momento angolare orbitale in rapporto a ciascuno dei seguenti orbitali? (a) 6*p*; (b) 3*d*; (c) 2*p*; (d) 5*f*.

1D.16 Quali sono i numeri quantici principale e di momento angolare orbitale in rapporto a ciascuno dei seguenti orbitali? (a) 3*s*; (b) 4*p*; (c) 5*d*; (d) 6*f*.

1D.17 Indicate, con riferimento agli orbitali elencati nell'Esercizio 1D.15, i possibili valori del numero quantico magnetico.

1D.18 Indicate, con riferimento agli orbitali elencati nell'Esercizio 1D.16, i possibili valori del numero quantico magnetico.

1D.19 Quanti orbitali sono presenti in un (a) sottoguscio 4*p*; (b) sottoguscio 3*d*; (c) sottoguscio 1*s*; (d) sottoguscio 4*f* di un atomo?

1D.20 Quanti orbitali sono presenti in un sottoguscio con $l =$ (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3?

1D.21 Scrivete la notazione del sottoguscio (per esempio 3*d*) e il numero degli orbitali cui spettano i seguenti numeri quantici: (a) $n = 5, l = 2$; (b) $n = 1, l = 0$; (c) $n = 6, l = 3$; (d) $n = 2, l = 1$.

1D.22 Assumete che ogni orbitale possa essere occupato da un massimo di due elettroni. Scrivete la notazione del sottoguscio (per esempio 3*d*) e il numero degli orbitali che possono avere i seguenti numeri quantici: (a) $n = 4, l = 1$; (b) $n = 5, l = 0$; (c) $n = 6, l = 2$; (d) $n = 7, l = 3$.

1D.23 Quanti orbitali possono avere in un atomo i seguenti numeri quantici? (a) $n = 2, l = 1$; (b) $n = 4, l = 2, m_l = -2$; (c) $n = 2$; (d) $n = 3, l = 2, m_l = +1$.

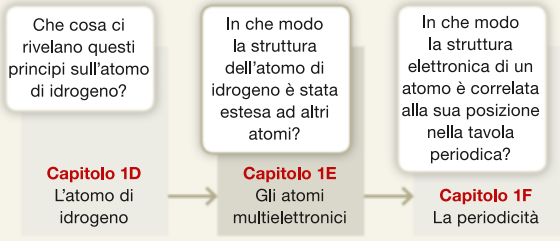
1D.24 Quanti orbitali possono avere in un atomo i seguenti numeri quantici? (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 5, l = 3, m_l = -1$; (c) $n = 2, l = 1, m_l = 0$; (d) $n = 7$.

1D.25 Quali dei sottogusci seguenti non possono esistere in un atomo? (a) 2*d*; (b) 4*d*; (c) 4*g*; (d) 6*f*.

1D.26 Quali dei sottogusci seguenti non possono esistere in un atomo? (a) 1*p*; (b) 5*f*; (c) 5*g*; (d) 6*g*.

CAPITOLO 1E

Gli atomi multielettronici



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Gli atomi di tutti gli elementi, eccetto l'idrogeno, possiedono più di un elettrone. Il trattamento sistematico delle loro strutture elettroniche spiega com'è organizzata la tavola periodica, che è della massima importanza in chimica.

Che cosa dobbiamo già sapere? Ci deve essere chiara la descrizione degli orbitali atomici dell'idrogeno (Capitolo 1D), specialmente la loro dipendenza radiale e il modo in cui le loro forme sono correlate a parametri angolari. Dobbiamo anche sapere che un elettrone ha una proprietà chiamata spin (Capitolo 1D). Inoltre, dovremmo avere un'idea della struttura generale della tavola periodica (vedi *Fondamenti* B).

Gli atomi neutri diversi dall'idrogeno possiedono più di un elettrone e sono detti **atomi multielettronici**. Questo capitolo si basa sulla descrizione dell'atomo di idrogeno, trattata nel Capitolo 1D, per spiegare in quale modo la presenza di più elettroni influisca sull'energia degli orbitali atomici e sul modo in cui essi vengono occupati. Le strutture elettroniche che ne risulteranno sono la chiave delle proprietà di periodicità degli elementi e dell'attitudine degli atomi a instaurare legami chimici, e costituiscono quindi il fondamento di quasi tutti gli aspetti della chimica.

1E.1 L'energia degli orbitali

Gli elettroni degli atomi multielettronici occupano orbitali simili a quelli dell'idrogeno. Tuttavia l'energia di tali orbitali non è la stessa degli orbitali dell'atomo di idrogeno. Il nucleo di un atomo multielettronico ha una carica maggiore, e tale carica attrae gli elettroni più intensamente, abbassandone l'energia. Gli elettroni, però, si respingono a vicenda, e tale repulsione antagonizza l'attrazione nucleare e tende a elevare l'energia degli orbitali. In un atomo di elio, per esempio, dotato di due elettroni, la carica del nucleo è $+2e$, e l'energia potenziale totale è data da tre termini:

$$V \propto \overbrace{-\frac{2e^2}{r_1}}^{\text{attrazione tra l'elettrone 1 e il nucleo}} \overbrace{-\frac{2e^2}{r_2}}^{\text{attrazione tra l'elettrone 2 e il nucleo}} \overbrace{+\frac{e^2}{r_{12}}}^{\text{repulsione tra i due elettroni}} \qquad (1)$$

dove r_1 è la distanza dell'elettrone 1 dal nucleo, r_2 quella dell'elettrone 2 e r_{12} la distanza tra i due elettroni. I due termini negativi (indizio del *diminuire* dell'energia potenziale con la diminuzione di r_1 o di r_2 e cioè quando un elettrone si avvicina al nucleo) rappresentano le attrazioni tra il nucleo e i due elettroni; il termine positivo (indizio dell'*aumentare* dell'energia con il diminuire di r_{12} cioè quando i due elettroni si avvicinano l'uno all'altro) rappresenta la repulsione tra i due elettroni. La difficoltà che presenta la risoluzione dell'equazione di Schrödinger basata su tale energia potenziale è insormontabile, ma con l'ausilio del computer si può giungere a soluzioni numeriche di grande accuratezza.

L'atomo di idrogeno, con un solo elettrone, non conosce repulsione interelettronica; si è visto che gli orbitali appartenenti allo stesso guscio sono degeneri, ovvero possiedono la stessa energia. Per esempio, come abbiamo evidenziato nel Capitolo 1D, l'orbitale $2s$ e i tre orbitali $2p$ hanno la stessa energia. Negli atomi multielettronici, invece, le determinazioni spettroscopiche e il calcolo dimostrano che le repulsioni interelettroniche innalzano l'energia degli orbitali $2p$ rispetto a quella del $2s$. Analogamente nel guscio $n = 3$ i tre orbitali $3p$ si collocano più in alto del $3s$, e i cinque orbitali $3d$ ancora più su (**Figura 1E.1**). Come spiegare tali differenze?

Oltre a essere attratto dal nucleo, in un atomo multielettronico ciascun elettrone subisce la repulsione degli altri elettroni e, di conseguenza, si lega al nu-

O Gli atomi multielettronici sono detti anche polielettronici.

O Insieme agli esperti di decriptazione, ai meteorologi e ai biologi molecolari, i chimici sono attualmente tra i più assidui utilizzatori dei computer, che sfruttano per calcolare le strutture elettroniche dettagliate di atomi e molecole.

cleo meno intensamente di quanto farebbe se gli altri elettroni non ci fossero. Diciamo che l'elettrone in esame è **schermato** rispetto alla piena attrazione del nucleo grazie alla presenza degli altri elettroni. Lo schermaggio riduce consistentemente la presa del nucleo sul singolo elettrone, cosicché la **carica nucleare effettiva**, $Z_{\text{eff}}e$, sperimentata dall'elettrone è sempre inferiore alla vera carica nucleare, Ze, in quanto le repulsioni interelettroniche contrastano l'attrazione del nucleo. Una forma *molto* approssimata dell'energia dell'elettrone in un atomo multielettronico è data da una versione dell'Equazione 2b del Capitolo 1D ($E_n = -Z^2hR/n^2$) nella quale il numero atomico effettivo prende il posto di quello vero:

$$E_n = -\frac{Z_{\text{eff}}{}^2 hR}{n^2} \qquad (2)$$

Si noti che la presenza degli altri elettroni non «blocca» l'influenza del nucleo, ma si limita a introdurre interazioni coulombiane di tipo repulsivo che compensano parzialmente l'attrazione del nucleo. Per fare un esempio, l'attrazione del nucleo su un elettrone dell'atomo di elio è minore di quella che eserciterebbe la carica $+2e$, però maggiore della carica netta $+e$ che dovremmo attenderci se ciascun elettrone compensasse esattamente una carica positiva.

Gli elettroni *s* di qualsiasi strato si possono trovare vicinissimi al nucleo (si ricordi che, per un orbitale *s*, ψ^2 non si azzera nel nucleo), perciò diciamo che essi **penetrano** attraverso i gusci interni. Gli elettroni *p* penetrano molto meno perché il loro momento angolare orbitale impedisce che si avvicinino al nucleo (Figura 1E.2). Nel Capitolo 1D si è visto che la loro funzione d'onda presenta un nodo passante per il nucleo, per cui la probabilità di trovare nel nucleo un elettrone *p* è zero. Dato che l'elettrone *p* penetra meno dell'elettrone *s* attraverso i gusci interni dell'atomo, esso risulta più efficacemente schermato nei confronti del nucleo e sperimenta conseguentemente una carica nucleare effettiva minore. In altre parole l'elettrone *s* è legato più fortemente dell'elettrone *p* e possiede energia leggermente inferiore (più negativa). Un elettrone *d* è ancor meno legato di un elettrone *p* del medesimo strato, essendo più elevato il suo momento angolare orbitale, che lo rende ancor meno capace di avvicinarsi al nucleo. Vale a dire che gli elettroni *d* possiedono energia maggiore degli elettroni *p* del medesimo guscio, e questi sono a loro volta più energetici degli elettroni *s* dello stesso guscio.

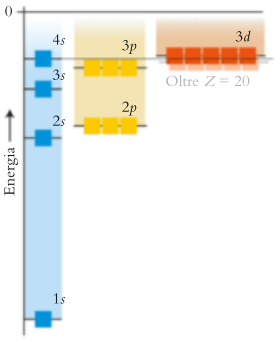
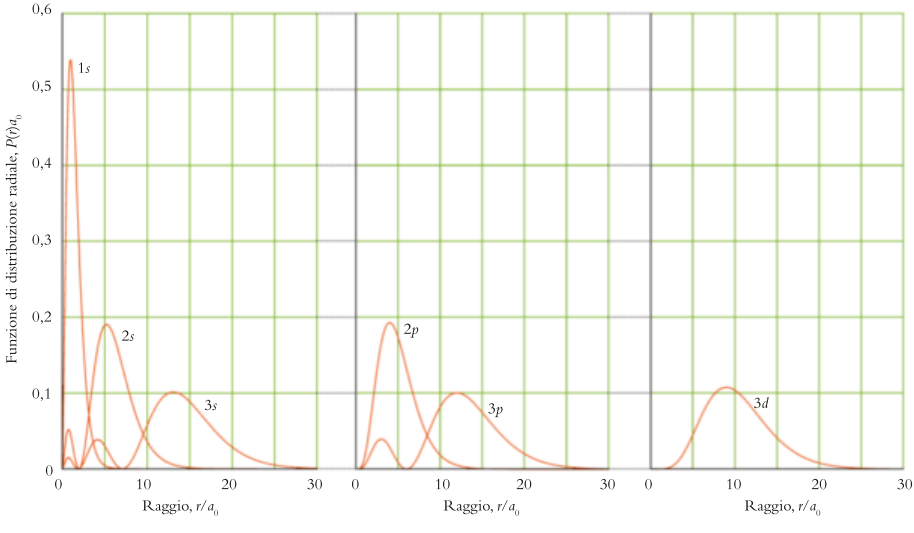


Figura 1E.1 L'energia relativa di gusci, sottogusci e orbitali in un atomo multielettronico. Ciascun quadratino può contenere al massimo due elettroni. Si noti il cambiamento nell'ordine delle energie degli orbitali 3*d* e 4*s* oltre $Z = 20$.

Figura 1E.2 Le funzioni di distribuzione radiale degli orbitali *s*, *p* e *d* nei primi tre gusci dell'atomo di idrogeno. Si noti come i massimi di probabilità per gli orbitali dello stesso guscio siano vicini gli uni agli altri; si osservi nel contempo che l'elettrone posto in un orbitale *ns* ha maggiore probabilità di trovarsi vicino al nucleo rispetto a un elettrone posto in un orbitale *np* o *nd*.



Gli effetti di penetrazione e di schermaggio possono essere molto rilevanti. Un elettrone 4*s* ha generalmente energia considerevolmente minore di un elettrone 4*p* o 4*d*; e può avere energia minore perfino di un elettrone 3*d* dello stesso atomo (vedi Figura 1E.1). L'ordine preciso degli orbitali dipende dal numero di elettroni presenti nell'atomo, e ce ne occuperemo nel prossimo capitolo.

Grazie agli effetti di penetrazione e di schermaggio, negli atomi multielettronici l'ordine dell'energia degli orbitali di un determinato guscio è $s < p < d < f$.

1E.2 Il principio di Aufbau

La struttura elettronica determina le proprietà chimiche dell'atomo ed è quindi necessario saperla descrivere. Per fare ciò, determineremo la **configurazione elettronica** dell'atomo, vale a dire l'elenco di tutti i suoi orbitali occupati insieme con il numero di elettroni presenti in ognuno di essi. Nello stato fondamentale di un atomo multielettronico gli elettroni occupano gli orbitali in modo da rendere minima l'energia totale dell'atomo. Si potrebbe pensare che un atomo debba avere la sua minima energia quando tutti i suoi elettroni si uniscono nell'orbitale di energia più bassa (l'orbitale 1*s*), ma, eccettuati l'idrogeno e l'elio, che possiedono non più di due elettroni, tale situazione non può mai verificarsi. Nel 1925 lo scienziato austriaco Wolfgang Pauli formulò una regola generale e assolutamente fondamentale a proposito degli orbitali e degli elettroni, che oggi va sotto il nome di **principio di esclusione di Pauli**:

un orbitale non può essere occupato da più di due elettroni, e se questi occupano lo stesso orbitale, i loro spin devono appaiarsi.

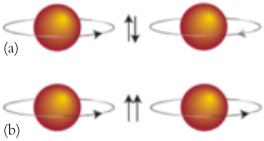
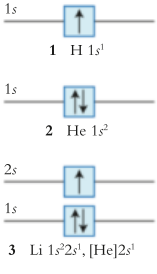


Figura 1E.3 (a) Si dice che due elettroni sono appaiati quando presentano spin opposto (uno «orario», l'altro «antiorario»). (b) Due elettroni si classificano come paralleli se i loro spin hanno senso concorde; nel caso in esame entrambi ↑.

Gli spin di due elettroni sono considerati **appaiati** quando uno è ↑ e l'altro ↓ (Figura 1E.3). Gli spin appaiati si indicano ↑↓, e gli elettroni a spin appaiati hanno numero quantico magnetico di segno contrario. Dato che un orbitale atomico è descritto da tre numeri quantici (n, l e m_l) e che i due possibili stati di spin sono specificati da un quarto numero quantico, m_s, un modo alternativo di esprimere il principio di esclusione di Pauli è:

nello stesso atomo non vi possono essere due elettroni caratterizzati dal medesimo insieme dei numeri quantici.

L'atomo di idrogeno nel proprio stato fondamentale possiede un elettrone nell'orbitale 1*s*. Per rappresentare questa struttura tracciamo un'unica freccia nell'orbitale 1*s* di un «diagramma a scatola», dove ciascuna scatola indica un orbitale che può essere occupato da non più di due elettroni (vedi il diagramma **1**, che riproduce un frammento della Figura 1E.1). La configurazione elettronica, cioè la descrizione degli orbitali che sono occupati nell'atomo di idrogeno, si riporta come $1s^1$ (si legge «uno esse uno»). Nello stato fondamentale dell'atomo di elio (He, $Z = 2$) i due elettroni si trovano insieme nell'orbitale 1*s*, cosa che si riporta come $1s^2$ («uno esse due»). Come si vede in (**2**), i due elettroni sono appaiati. A questo punto, l'orbitale 1*s* e il guscio con $n = 1$ sono interamente occupati. L'elio nel suo stato fondamentale gode quindi di un **guscio chiuso**, cioè un guscio che contiene il massimo numero di elettroni consentito dal principio di esclusione.



È utile sapere che... quando in un orbitale, per esempio l'orbitale 1*s*, è presente un solo elettrone si scrive $1s^1$ e non semplicemente 1*s*.

Il litio (Li, $Z = 3$) ha tre elettroni, due nell'orbitale 1*s*, con i quali si completa il guscio $n = 1$, il terzo – necessariamente – nell'orbitale immediatamente superiore lungo la scala dei livelli energetici, l'orbitale 2*s* (vedi Figura 1E.1). Lo stato fondamentale del litio è dunque $1s^22s^1$ (**3**). Si può immaginare che un tale atomo sia formato da un **nocciolo** interno costituito dagli elettroni negli orbitali completamente riempiti, circondati dagli **elettroni di valenza**, gli elettroni appartenenti al guscio più esterno. Nel caso del litio il nocciolo è coincidente con il guscio chiuso dell'elio, il nocciolo $1s^2$, che si denota [He]; questo nocciolo è circondato da un secondo guscio contenente un elettrone di energia superiore. Ne consegue che la configurazione elettronica del litio è $[He]2s^1$.

O Gli elettroni più esterni sono impiegati nella formazione di legami chimici (Capitolo 2A), e la teoria che spiega la formazione dei legami è detta *teoria del legame di valenza*; da cui il nome di questi elettroni.

In generale nel corso delle reazioni chimiche sono coinvolti solo gli elettroni di valenza, in quanto quelli del nocciolo (associati agli orbitali di energia minore) sono legati troppo intensamente. Per esempio, il litio cede, nel formare composti, un solo elettrone, e forma ioni Li^+ anziché Li^{2+} o Li^{3+}.

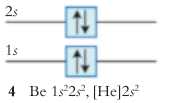
L'elemento con $Z = 4$ è il berillio (Be), con quattro elettroni. I primi tre danno luogo alla configurazione $1s^22s^1$ come il litio, mentre il quarto si appaia con l'elettrone $2s$ dando la configurazione $1s^22s^2$ o, più semplicemente, $[He]2s^2$ (**4**). In definitiva l'atomo di berillio possiede un nocciolo dell'elio attorniato da un guscio di valenza con due elettroni. Al pari del litio, e per le stesse ragioni, l'atomo di Be può cedere, reagendo, solo i suoi elettroni di valenza e infatti li cede entrambi fornendo lo ione Be^{2+}.

Il boro, $Z = 5$, ha cinque elettroni. Due occupano l'orbitale $1s$ e completano il guscio $n = 1$; due accedono all'orbitale $2s$; il quinto occupa un orbitale del sottoguscio successivo disponibile, che dalla Figura 1E.1 si deduce essere un orbitale $2p$. Tale assetto elettronico si riporta con la configurazione $1s^22s^22p^1$ o $[He]2s^22p^1$ (**5**), mostrando che il boro possiede tre elettroni di valenza attorno a un nocciolo dell'elio.

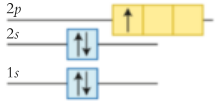
Giunti al carbonio ($Z = 6$) occorre decidere: il sesto elettrone si unisce a quello già esistente in $2p$ o accede a un $2p$ diverso? (Si ricordi che il sottoguscio comprende tre orbitali $2p$ di uguale energia.) Per rispondere a questa domanda, dobbiamo tener presente che gli elettroni si distanziano maggiormente e si respingono di meno se occupano orbitali p distinti piuttosto che il medesimo orbitale. Quindi, il sesto elettrone andrà in un orbitale $2p$ vacante, e lo stato fondamentale del carbonio sarà $1s^22s^22p_x^{\,1}2p_y^{\,1}$ (**6**). I singoli orbitali vengono indicati in questo modo, solo se occorre mettere l'accento sul fatto che nell'ambito di uno stesso sottoguscio gli elettroni occupano orbitali distinti. Nella maggior parte dei casi basterà scrivere la forma più concisa, $[He]2s^22p^2$. Si noti che nel diagramma a scatola abbiamo indicato i due elettroni $2p$ con **spin paralleli** (↑↑), volendo con ciò evidenziare che sono caratterizzati dallo stesso numero quantico magnetico di spin. Per ragioni insite nella meccanica quantistica, che inducono due elettroni a spin paralleli a evitarsi a vicenda, questo assetto possiede energia leggermente minore di quello che vede gli elettroni appaiati. Tuttavia esso è possibile solo a patto che gli elettroni occupino orbitali diversi.

Il procedimento illustrato va sotto il nome di **principio di Aufbau**, e si presta a essere riassunto in due regole. Per formulare la configurazione dello stato fondamentale di un atomo neutro di un elemento avente numero atomico Z, con i suoi Z elettroni:

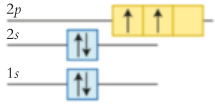
1. si associano, uno dopo l'altro, Z elettroni agli orbitali nell'ordine illustrato dalla Figura 1E.4, senza mai superare il numero di due elettroni per ciascun orbitale;
2. se in un sottoguscio si dispone di più di un orbitale, si associano gli elettroni, con spin paralleli, a orbitali distinti del sottoguscio, anziché appaiarne due in uno stesso orbitale.



4 Be $1s^22s^2$, $[He]2s^2$



5 B $1s^22s^22p^1$, $[He]2s^22p^1$



6 C $1s^22s^22p^2$, $[He]2s^22p^2$

La costruzione della configurazione elettronica viene denominata con la parola tedesca Aufbau, che significa appunto «costruzione».

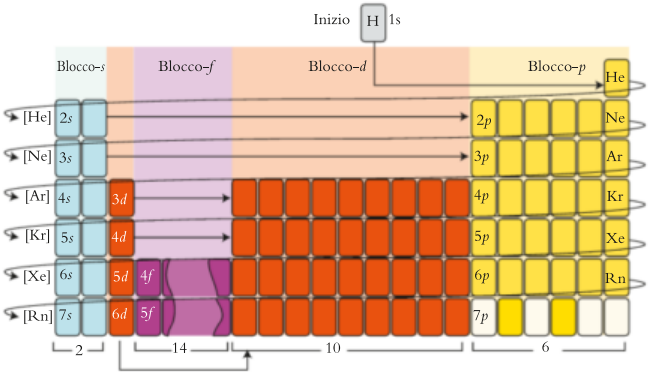


Figura 1E.4 Il nome dei blocchi della tavola periodica indica l'ultimo sottoguscio occupato in base al principio di Aufbau. Il numero degli elettroni che possono occupare l'insieme degli orbitali di un dato tipo è indicato alla base della tavola. Il colore dei blocchi riproduce quello utilizzato per denotare gli orbitali corrispondenti.

La prima regola tiene conto del principio di esclusione di Pauli, la seconda è detta **regola di Hund**, in onore allo spettroscopista tedesco Friedrich Hund, che per primo la propose. Il procedimento fornisce la configurazione dell'atomo che corrisponde alla minima energia totale che si ottiene quando l'attrazione tra gli elettroni e il nucleo è massima e la repulsione tra gli elettroni è minima. Di un atomo i cui elettroni si trovino in stati energetici superiori a quelli previsti dal principio di Aufbau si dice che sperimenta uno **stato eccitato**. Per esempio, la configurazione elettronica $[He]2s^1 2p^3$ rappresenta uno stato eccitato dell'atomo di carbonio. Gli stati eccitati sono instabili, ed emettono fotoni via via che gli elettroni ritornano in orbitali atti a riportare l'atomo a una energia minore.

In generale possiamo immaginare che l'atomo di qualsiasi elemento possieda il nocciolo di un gas nobile attorniato da un certo numero di elettroni nel guscio di valenza, lo strato più esterno occupato. Il **guscio di valenza** è quindi lo strato occupato cui corrisponde il più elevato valore di n.

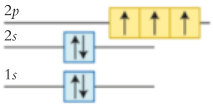
Comincia a svelarsi il principio organizzativo che è alla base della tavola periodica descritta nei *Fondamenti* B. Tutti gli atomi degli elementi dei gruppi principali di un dato *periodo* possiedono un guscio di valenza caratterizzato dal medesimo numero quantico principale, che equivale al numero del periodo. Per esempio, il guscio di valenza degli elementi del periodo 2 (dal litio al neon) è il guscio di $n = 2$. Quindi, tutti gli atomi di un dato *periodo* contengono lo stesso tipo di nocciolo e un numero diverso di elettroni di valenza con lo stesso numero quantico principale. Per fare un esempio, gli atomi del periodo 2 hanno tutti il nocciolo dell'elio, $1s^2$, indicato con la notazione [He], e quelli del periodo 3 il nocciolo del neon, $1s^2 2s^2 2p^6$, che si denota [Ne]. Tutti gli atomi di un dato *gruppo* (particolarmente tra i gruppi principali) presentano configurazioni degli elettroni di valenza simili, salvo per il diverso valore di n. Per esempio, tutti i membri del gruppo 1 hanno la configurazione di valenza ns^1, e tutti quelli del gruppo 14 hanno la configurazione di valenza ns^2np^2. Ciò conferisce agli elementi appartenenti allo stesso gruppo proprietà chimiche simili, come descritto nei *Fondamenti* B.

Tenendo presenti questi punti, vediamo come si può continuare a costruire la configurazione elettronica lungo il periodo 2. L'azoto ha $Z = 7$, con un elettrone in più rispetto al carbonio, quindi $[He]2s^2 2p^3$. Ogni elettrone p occupa un orbitale distinto, e tutti e tre presentano spin paralleli (**7**). L'ossigeno ha $Z = 8$, con un elettrone in più dell'azoto, perciò la sua configurazione sarà $[He]2s^2 2p^4$ (**8**) e due dei suoi elettroni $2p$ sono appaiati. Similmente il fluoro che, con $Z = 9$, ha un elettrone in più dell'ossigeno, avrà la configurazione $[He]2s^2 2p^5$ (**9**), caratterizzata dalla presenza di un unico elettrone spaiato. Con $Z = 10$ il neon ha un elettrone in più del fluoro; esso completa il sottoguscio $2p$, dando $[He]2s^2 2p^6$ (**10**). In base alle Figure 1E.1 e 1E.4 l'elettrone successivo dovrà accedere all'orbitale $3s$, il meno energetico del guscio successivo. Ne consegue che la configurazione del sodio sarà $[He]2s^2 2p^6 3s^1$, ossia, più concisamente, $[Ne]3s^1$, dove [Ne] indica il nocciolo del neon.

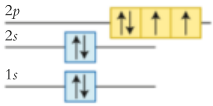
Autoesame 1E.1A Prevedete la configurazione dello stato fondamentale dell'atomo di magnesio.

[*Risposta*: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, o $[Ne]3s^2$]

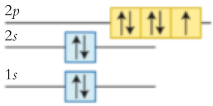
Autoesame 1E.1B Prevedete la configurazione dello stato fondamentale dell'atomo di alluminio.



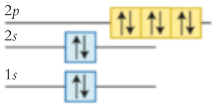
7 N $1s^2 2s^2 2p^3$, $[He]2s^2 2p^3$



8 O $1s^2 2s^2 2p^4$, $[He]2s^2 2p^4$



9 F $1s^2 2s^2 2p^5$, $[He]2s^2 2p^5$



10 Ne $1s^2 2s^2 2p^6$, $[He]2s^2 2p^6$

Gli orbitali *s* e *p* dello strato $n = 3$ vengono completamente riempiti quando si giunge all'argon, $[Ne]3s^2 3p^6$, che è un gas incolore e inodore, non reattivo e simile al neon. L'argon chiude e completa, quindi, il periodo 3. La Figura 1E.1 mostra che l'energia dell'orbitale 4*s* è leggermente inferiore a quella degli orbitali 3*d*, per cui nel quarto periodo, anziché accedere a questi ultimi orbitali, gli elettroni cominciano a colmare l'orbitale 4*s* (si veda nuovamente la Figura 1E.1). Le successive due configurazioni elettroniche saranno allora $[Ar]4s^1$ per il potassio e $[Ar]4s^2$ per il calcio, dove [Ar] indica il nocciolo dell'argon, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. A questo punto, però, cominciano a popolarsi gli orbitali 3*d*, e il ritmo della tavola periodica si modifica.

Secondo lo schema con il quale aumenta l'energia degli orbitali (vedi Figura 1E.1), i prossimi 10 elettroni (dallo scandio, $Z = 21$, allo zinco, $Z = 30$) accedono agli orbitali 3*d*. La configurazione elettronica di stato fondamentale dello scandio, per esempio, è $[Ar]3d^1 4s^2$, e quella del suo vicino, il titanio, $[Ar]3d^2 4s^2$. Si sarà notato che, a cominciare dallo scandio, scriviamo gli elettroni 4*s* dopo quelli 3*d*: una volta occupati dagli elettroni, gli orbitali 3*d* si collocano a energia minore dell'orbitale 4*s* (si ricordi la Figura 1E.1; la stessa relazione vale per gli orbitali *nd* e $(n + 1)s$ dei periodi successivi; queste differenze di energia derivano da complicazioni causate dalle repulsioni tra elettroni). All'aumentare di *Z* gli elettroni vengono successivamente aggiunti agli orbitali *d*, però con due eccezioni: la configurazione elettronica sperimentale del cromo è $[Ar]3d^5 4s^1$ invece che $[Ar]3d^4 4s^2$, e quella del rame è $[Ar]3d^{10} 4s^1$ invece che $[Ar]3d^9 4s^2$. Questa apparente discrepanza si verifica perché la configurazione di sottoguscio semipieno d^5 e quella di sottoguscio pieno d^{10} risultano avere, per ragioni quantomeccaniche, meno energia di quanto suggerirebbe la semplice teoria. La conseguenza è che, posto che l'assetto definitivo completi un sottoguscio semipieno o pieno, se un elettrone accede a un orbitale 3*d* anziché al previsto 4*s*, si può conseguire una energia totale minore. Altre eccezioni al principio di Aufbau si possono vedere nell'elenco completo delle configurazioni elettroniche riportato nell'Appendice 2C, così come nella tavola periodica a p. XVI.

Come dovreste essere in grado di prevedere dalla struttura della tavola periodica (vedi Figura 1E.4), una volta completati gli orbitali 3*d*, gli elettroni accedono agli orbitali 4*p*. La configurazione del germanio, per esempio, $Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$, si ottiene aggiungendo 2 elettroni negli orbitali 4*p*, fuori dal sottoguscio 3*d* completo. L'arsenico ha un elettrone in più e configurazione $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$. Il quarto periodo della tavola contiene 18 elementi, perché gli orbitali 4*s* e 4*p* possono far posto in tutto a 8 elettroni, mentre gli orbitali 3*d* alloggiano 10 elettroni. Il periodo 4 è il primo **lungo periodo** della tavola periodica.

Riflessione A quale valore approssimativo di numero atomico si potrebbe avere un «periodo extra-lungo», corrispondente al riempimento degli orbitali *g*, e quanto sarebbe lungo?

Il prossimo orbitale a essere occupato all'inizio del periodo 5 è il 5*s*, seguito dagli orbitali 4*d*. Come nel periodo 4, l'energia degli orbitali 4*d* si colloca sotto quella del 5*s* dopo che quest'ultimo è stato occupato da 2 elettroni. Un effetto simile si constata nel periodo 6, ma ora comincia a essere utilizzato un nuovo insieme di orbitali interni, il 4*f*. Il cerio, per esempio, presenta la configurazione $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$. Gli elettroni ora vanno a occupare i sette orbitali 4*f*, che risulteranno completi dopo che ne siano stati introdotti 14. Ciò avviene nell'itterbio, $[Xe]4f^{14} 6s^2$. Successivamente verranno occupati gli orbitali 5*d*, mentre quelli 6*p* saranno impegnati solo dopo che siano stati completati gli orbitali 6*s*, 4*f* e 5*d*, nel mercurio; il tallio, per esempio, ha la configurazione $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$. Nell'Appendice 2C si può notare la presenza di alcune apparenti discrepanze nell'ordine di riempimento degli orbitali 4*f*, dovute al fatto che gli orbitali 4*f* e 5*d* possiedono energie molto vicine. La vicinanza dei livelli energetici giustifica il fatto che il 25% degli elementi presenta configurazioni elettroniche che si discostano in qualche modo dalle regole qui illustrate. Tuttavia, per la maggior parte degli elementi esse costituiscono un'utile guida e un buon punto di partenza per costruire i loro atomi. L'inserto «In pratica…» 1E.1 delinea un procedimento per scrivere la configurazione elettronica degli elementi pesanti.

IN PRATICA... **1E.1 Come prevedere la configurazione elettronica dello stato fondamentale degli atomi**

Il fondamento concettuale

Gli elettroni occupano gli orbitali in modo da rendere minima l'energia totale dell'atomo, massimizzando le attrazioni e minimizzando le repulsioni, in accordo con il principio di esclusione di Pauli e la regola di Hund.

Il procedimento

Per assegnare la configurazione dello stato fondamentale a un elemento di numero atomico Z applichiamo i criteri che seguono:

1. osserviamo, dalla tavola periodica, in quale periodo e in quale gruppo si trova l'elemento. La sua configurazione del nocciolo sarà uguale a quella del gas nobile precedente, più tutti i sottogusci d e f completati. Il numero del periodo ci dà il valore del numero quantico principale del guscio di valenza e il numero del gruppo è impiegato per trovare il numero degli elettroni di valenza;
2. aggiungiamo Z elettroni, l'uno dopo l'altro, agli orbitali nell'ordine illustrato dalle Figure 1E.1 e 1E.4, associando non più di due elettroni a ogni orbitale (principio di esclusione di Pauli);
3. se in un dato sottoguscio si dispone di più di un orbitale, aggiungiamo i successivi elettroni a orbitali distinti del sottoguscio in esame prima di occupare uno stesso orbitale due volte (regola di Hund);
4. identifichiamo con lettere dell'alfabeto gli orbitali secondo energia crescente, con un apice che indichi il numero degli elettroni associati all'orbitale in esame. La configurazione di un guscio completo si rappresenta con il simbolo del gas nobile dotato di quella configurazione, come in [He] per $1s^2$;

Il procedimento descritto fornisce la configurazione elettronica dello stato fondamentale; qualunque altro assetto diverso da quello dello stato fondamentale corrisponderà a uno stato eccitato dell'atomo. Si noti che la struttura della tavola periodica consente di prevedere la configurazione elettronica della maggior parte degli elementi una volta chiarito quali orbitali si riempiono in ciascun blocco della tavola (vedi Figura 1E.4).

L'Esempio 1E.1 illustra l'applicazione di queste regole.

ESEMPIO 1E.1 **Prevedere la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo pesante**

Per sviluppare nuovi e interessanti composti inorganici, il punto di partenza dei chimici è spesso l'osservazione della posizione di un elemento nella tavola periodica e della sua configurazione elettronica dello stato fondamentale. Supponete di lavorare allo sviluppo di nuovi catalizzatori per un processo industriale. Prevedete la configurazione elettronica dello stato fondamentale di (a) un atomo di vanadio; (b) un atomo di piombo.

PREVISIONE Per il vanadio, elemento del blocco d, ci si aspetta un sottoguscio d parzialmente occupato. Per il piombo ci si aspetta una configurazione degli elettroni di valenza simile a quella del carbonio (s^2p^2), poiché i due elementi appartengono allo stesso gruppo.

STRATEGIA Si segue il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica...» 1E.1.

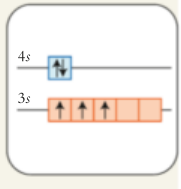
RISOLUZIONE

(a) ***Fase 1*** Si trova il numero del periodo, che fornisce il valore del numero quantico principale del guscio di valenza, e il numero del gruppo, che ci dà il numero degli elettroni di valenza.



Il vanadio appartiene al periodo 4, gruppo 5, quindi possiede il nocciolo dell'argon con cinque elettroni di valenza.

Fase 2 Si aggiungono Z elettroni, uno dopo l'altro, agli orbitali seguendo l'ordine mostrato nelle Figure 1E.1 e 1E.4, senza mettere più di due elettroni nello stesso orbitale.
Fase 3 Si aggiungono due elettroni nell'orbitale 4s e poi gli ultimi tre elettroni vanno in altrettanti orbitali 3d separati.
Fase 4 Si scrive la configurazione mettendo gli orbitali in ordine di energia crescente.



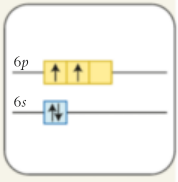
$$[\mathrm{Ar}]3d^{\,3}4s^{\,2}$$

(b) ***Fase 1*** Come prima, si trovano il periodo e il gruppo a cui appartiene l'elemento nella tavola periodica.



Il piombo appartiene al gruppo 14 e al periodo 6, perciò avrà il nocciolo dello xenon con i sottogusci 5*d* e 4*f* completi e quattro ulteriori elettroni nello strato di valenza.

Fase 2 Si aggiungono Z elettroni, uno dopo l'altro, agli orbitali seguendo l'ordine mostrato nelle Figure 1E.1 e 1E.4, senza mettere più di due elettroni nello stesso orbitale.
Fase 3 Il piombo ha due elettroni di valenza in un orbitale 6*s* e due altri in orbitali 6*p* distinti.
Fase 4 Si scrive la configurazione mettendo gli orbitali in ordine di energia crescente.



$$[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$$

CONCLUSIONE Come previsto, il vanadio presenta il sottoguscio *d* incompleto e la configurazione elettronica esterna del piombo è analoga a quella del carbonio.

Autoesame 1E.2A Scrivete la configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di bismuto.

[*Risposta*: $[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$]

Autoesame 1E.2B Scrivete la configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di arsenico.

Esercizi correlati 1E.11–1E.14

La configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo si scrive tenendo conto del principio di Aufbau insieme con lo schema della Figura 1E.1, con il principio di esclusione di Pauli e con la regola di Hund.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le strutture degli atomi multielettronici sono spiegate in base all'occupazione sistematica degli orbitali da parte degli elettroni secondo un ordine determinato dagli effetti di penetrazione e di schermatura, insieme al principio di esclusione di Pauli. Il principio di Aufbau è riflesso nella struttura generale della tavola periodica e, in un certo senso, ne fornisce una giustificazione.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Illustrare i fattori che influiscono sull'energia di un elettrone in un atomo multielettronico (Paragrafo 1E.1).
- ☐ **2.** Scrivere la configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elementi («In pratica…» 1E.1 ed Esempio 1E.1).

CAPITOLO 1E Esercizi

1E.1 Quali delle seguenti grandezze aumentano quando un elettrone in un atomo di litio effettua una transizione dall'orbitale 1*s* a un orbitale 2*p*? (a) L'energia dell'elettrone. (b) Il valore di n. (c) Il valore di l. (d) Il raggio dell'atomo. Quali risposte sarebbero diverse per un atomo di idrogeno e in che cosa differirebbero?

1E.2 Quali delle seguenti grandezze aumentano quando un elettrone in un atomo di litio effettua una transizione dall'orbitale 2*s* a un orbitale 2*p*? (a) L'energia dell'elettrone. (b) Il valore di n. (c) Il valore di l. (d) Il raggio dell'atomo. Quali risposte sarebbero diverse per un atomo di idrogeno e in che cosa differirebbero?

1E.3 (a) Esprimete l'energia potenziale elettrostatica totale per l'atomo di litio. (b) Che cosa rappresenta ciascun singolo termine?

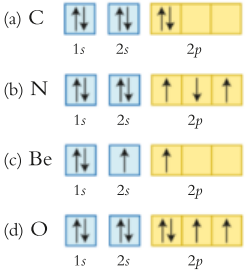
1E.4 (a) Esprimete l'energia potenziale elettrostatica totale per l'atomo di berillio. (b) Se Z denota il numero degli elettroni presenti nell'atomo, formulate l'espressione gene-

rale atta a rappresentare il numero totale dei termini che figureranno nell'equazione dell'energia potenziale elettrostatica totale.

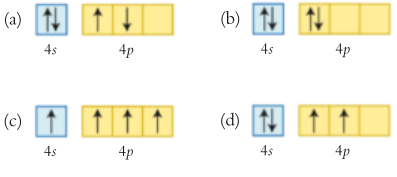
1E.5 Quali delle affermazioni che seguono sono vere per gli atomi multielettronici? Per quelle false spiegate il motivo. (a) La carica nucleare effettiva Z_{eff} è indipendente dal numero degli elettroni presenti nell'atomo. (b) Nello schermare gli altri elettroni rispetto alla carica nucleare, quelli degli orbitali *s* sono più efficaci, perché maggiormente capaci di penetrare fino al nucleo atomico. (c) Gli elettroni di $l = 2$ schermano meglio di quelli di $l = 1$. (d) Per un elettrone di orbitale *p* Z_{eff} è minore che per un elettrone di orbitale *s* appartenente al medesimo guscio.

1E.6 Stabilite, per gli elettroni di un atomo di carbonio nello stato fondamentale, quali delle seguenti affermazioni sono vere e, in caso contrario, spiegate il perché. (a) Per un elettrone dell'orbitale 1*s* la Z_{eff} equivale a quella di un elettrone nell'orbitale 2*s*. (b) Per un elettrone dell'orbitale 2*s* la Z_{eff} equivale a quella di un elettrone dell'orbitale 2*p*. (c) Un elettrone dell'orbitale 2*s* ha la stessa energia di un elettrone dell'orbitale 2*p*. (d) Gli elettroni degli orbitali 2*p* hanno numero quantico m_s di segno opposto. (e) Gli elettroni dell'orbitale 2*s* hanno numero quantico m_s dello stesso valore.

1E.7 Stabilite se ciascuna delle seguenti configurazioni elettroniche rappresenta lo stato fondamentale o uno stato eccitato dell'atomo indicato.



1E.8 Le seguenti *configurazioni* del *guscio di valenza* sono tutte possibili per l'atomo (neutro) di un determinato elemento. Qual è l'elemento e quale configurazione ne rappresenta lo stato fondamentale?



1E.9 Tra i seguenti insiemi di numeri quantici $\{n, l, m_l, m_s\}$ individuate quelli vietati all'elettrone in un atomo e spiegate perché non sono accettabili: (a) $\{4, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{5, 0, -1, +1/2\}$; (c) $\{4, 4, -1, +1/2\}$.

1E.10 Tra i seguenti insiemi di numeri quantici $\{n, l, m_l, m_s\}$ individuate quelli vietati all'elettrone in un atomo e spiegate perché non sono accettabili: (a) $\{2, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{6, 6, 0, +1/2\}$; (c) $\{5, 4, +5, +1/2\}$.

1E.11 Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale per ognuno dei seguenti atomi? (a) Sodio; (b) silicio; (c) cloro; (d) rubidio.

1E.12 Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale per ognuno dei seguenti atomi? (a) Titanio; (b) cromo; (c) europio; (d) cripton.

1E.13 Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale per ognuno dei seguenti atomi? (a) Argento; (b) berillio; (c) antimonio; (d) gallio; (e) tungsteno; (f) iodio.

1E.14 Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale per ognuno dei seguenti atomi? (a) Germanio; (b) cesio; (c) iridio; (d) tellurio; (e) tallio; (f) plutonio.

1E.15 Quali elementi dovrebbero presentare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$; (b) $[Ar]3d^34s^2$; (c) $[He]2s^22s^2$; (d) $[Rn]7s^26d^2$.

1E.16 Quali elementi dovrebbero presentare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$; (b) $[Ne]3s^1$; (c) $[Kr]5s^2$; (d) $[Xe]4f^76s^2$.

1E.17 Per ognuno dei seguenti atomi allo stato fondamentale prevedete il tipo di orbitale (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, ecc.) dal quale sarebbe allontanato un elettrone per formare lo ione +1: (a) Ge; (b) Mn; (c) Ba; (d) Au.

1E.18 Per ognuno dei seguenti atomi allo stato fondamentale prevedete il tipo di orbitale (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, ecc.) dal quale sarebbe allontanato un elettrone per formare lo ione +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

1E.19 Indicate il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno degli atomi seguenti (comprendendo gli elettroni *d* più esterni): (a) N; (b) Ag; (c) Nb; (d) W.

1E.20 Indicate il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno degli atomi seguenti (comprendendo gli elettroni *d* più esterni): (a) Ta; (b) Tc; (c) Te; (d) Tl.

1E.21 Quanti elettroni *spaiati* dovrebbero figurare nella configurazione dello stato fondamentale di ognuno degli atomi seguenti? (a) Bi; (b) Si; (c) Ta; (d) Ni.

1E.22 Quanti elettroni *spaiati* dovrebbero figurare nella configurazione dello stato fondamentale di ognuno degli atomi seguenti? (a) Pb; (b) Ir; (c) Y; (d) Cd.

1E.23 Gli elementi Ga, Ge, As, Se e Br giacciono nello stesso periodo della tavola periodica. Scrivete la configurazione elettronica attesa per lo stato fondamentale degli atomi di questi elementi e prevedete il numero degli eventuali elettroni spaiati in ciascuno di essi.

1E.24 Gli elementi N, P, As, Sb e Bi appartengono allo stesso gruppo della tavola periodica. Scrivete la configurazione elettronica attesa per lo stato fondamentale degli atomi di questi elementi e prevedete il numero degli eventuali elettroni spaiati in ciascuno di essi.

1E.25 Indicate la notazione relativa alla configurazione dello strato di valenza (compresi gli elettroni *d* più esterni) di (a) i metalli alcalini; (b) gli elementi del gruppo 15; (c) i metalli di transizione del gruppo 5; (d) i metalli «da conio» (Cu, Ag, Au).

1E.26 Indicate la notazione relativa alla configurazione dello strato di valenza (compresi gli elettroni *d* più esterni) di (a) alogeni; (b) calcogeni (gli elementi del gruppo 16); (c) i metalli di transizione del gruppo 5; (d) gli elementi del gruppo 14.

CAPITOLO 1F
La periodicità

In che modo la struttura dell'atomo di idrogeno è stata estesa ad altri atomi?

Capitolo 1E Gli atomi multielettronici → **Capitolo 1F** La periodicità

In che modo la struttura elettronica di un atomo è correlata alla sua posizione nella tavola periodica?

La formulazione della tavola periodica costituisce uno dei successi più rilevanti della chimica, perché riesce a organizzare ciò che sarebbe altrimenti una lunghissima lista di proprietà degli elementi. Tuttavia il fatto che la sua struttura rispecchi quella elettronica degli atomi era del tutto sconosciuto ai suoi scopritori. La tavola periodica trasse origine esclusivamente dalla considerazione delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi.

Nel 1869 due scienziati, il tedesco Lothar Meyer e il russo Dmitri Mendeleev (Figura 1F.1), uno indipendentemente dall'altro, scoprirono che gli elementi, organizzati secondo massa atomica crescente, configuravano famiglie caratterizzate da proprietà simili. Questa osservazione fu denominata da Mendeleev **legge periodica**. Tuttavia, uno dei problemi che la tavola di Mendeleev sollevava era che alcuni elementi apparivano fuori posto. Per esempio, quando fu isolato l'argon, la sua massa non apparve quella giusta per la posizioneche aveva. La massa atomica relativa era 40 (cioè la sua massa molare era 40 $g \cdot mol^{-1}$), quasi uguale a quella del calcio, ma l'argon è un gas inerte e il calcio un metallo reattivo. Anomalie come queste indussero a rimettere in dubbio la legittimità del criterio che organizzava gli elementi sulla base della massa atomica relativa. Quando, nella prima parte del ventesimo secolo, Henry Moseley esaminò gli spettri di raggi X degli elementi, bombardando un campione con un fascio di elettroni egli si rese conto che se ne poteva dedurre il numero atomico in quanto tale, perché le frequenze dei raggi X emessi dipendevano dalla carica nucleare e quindi da Z. Si scoprì presto che gli elementi rientrano nello schema uniformemente iterativo della tavola periodica a patto che li si organizzi secondo il numero atomico piuttosto che secondo la massa atomica relativa.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La tavola periodica riassume l'andamento delle proprietà degli elementi; saper prevedere le proprietà di un elemento in base alla sua posizione nella tavola periodica è un'abilità di importanza fondamentale per un chimico.

Che cosa dobbiamo già sapere? Ci devono essere note la struttura della tavola periodica e la sua correlazione con le strutture degli atomi multielettronici, come implica il principio di Aufbau (Capitolo 1E). Dobbiamo inoltre conoscere la definizione di energia di ionizzazione (Capitolo 1D).

1F.1 La struttura generale della tavola periodica

All'epoca in cui la tavola periodica fu concepita, le ragioni della periodicità degli elementi erano un mistero. Ora, però, possiamo comprendere com'è organizzata tenendo conto della configurazione elettronica degli elementi. La tavola è suddivisa nei **blocchi** s, p, d ed f, il cui nome deriva dall'ultimo sottoguscio occupato in accordo con il principio di Aufbau, come mostra la Figura 1E.4, che in questo paragrafo ripetiamo nella Figura 1F.2. Fanno eccezione due elementi. A rigore l'elio con due elettroni 1s dovrebbe appartenere al blocco s, mentre compare in quello p a causa delle sue caratteristiche: si tratta di un gas le cui proprietà si accordano con quelle dei gas nobili del gruppo 18, anziché con quelle dei metalli reattivi del gruppo 2. La sua collocazione nel gruppo 18 si giustifica con il fatto che esso possiede un guscio di valenza completo, come tutti gli altri elementi del gruppo 18. L'idrogeno occupa nella tavola periodica una posizione unica ed esclusiva. Esso possiede un unico elettrone s, il che lo farebbe appartenere al gruppo 1, ma gli manca anche un solo elettrone per avere la configurazione del gas nobile che segue (l'elio), quindi può agire come un membro del gruppo 17. Dato il carattere esclusivo dell'idrogeno non lo si assegna ad alcun gruppo, anche se spesso lo vedrete posizionato nel gruppo 1 o nel gruppo 17, o talvolta in tutti e due.



(a) (b)

Figura 1F.1 (a) Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1834-1907); (b) Lothar Meyer (1830-1895). [(a) RIA Novosti/ Science Source. (b) Science Source.]

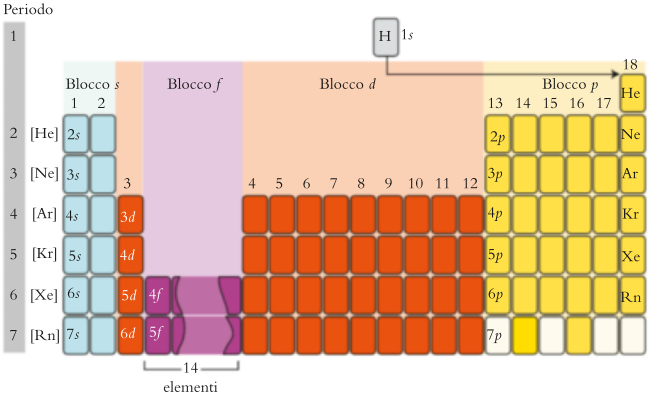


Figura 1F.2 Il nome dei blocchi della tavola periodica indica l'ultimo sottoguscio occupato in base al principio di Aufbau. Il colore dei blocchi riproduce quello utilizzato per denotare gli orbitali corrispondenti.

Riflessione Quali sono le argomentazioni a favore e quelle contrarie all'inserimento di He nel gruppo 2, al di sopra del berillio?

I blocchi *s* e *p* costituiscono i **gruppi principali** della tavola periodica. La somiglianza tra le configurazioni elettroniche degli elementi che appartengono a uno stesso gruppo principale rende conto della somiglianza che caratterizza le loro proprietà. Il numero del gruppo indica quanti elettroni di valenza sono presenti. Nel blocco *s* il numero del gruppo (1 o 2) è uguale a quello degli elettroni di valenza. La relazione è valida anche per tutti i gruppi principali quando li si contrassegna, seguendo il vecchio metodo, con i numeri romani (I-VIII). Se invece si adoperano i numeri arabi da 1 a 18, secondo la numerazione moderna, per avere gli elettroni di valenza nel blocco *p* si sottrae 10 dal numero del gruppo. Per esempio, il fluoro, nel gruppo 17 (il gruppo VII secondo la vecchia notazione), ha sette elettroni.

Ogni nuovo periodo corrisponde all'occupazione di un guscio con numero quantico principale più elevato; la corrispondenza spiega la diversa lunghezza dei periodi.

- Il periodo 1 è costituito da due soli elementi, H e He, nei quali l'unico orbitale 1*s* del guscio $n = 1$ viene a colmarsi con due elettroni.
- Il periodo 2 è costituito dagli otto elementi da Li a Ne, nei quali vengono colmandosi l'orbitale 2*s* e i tre orbitali 2*p* con otto nuovi elettroni.
- Nel periodo 3 (da Na ad Ar) si occupano gli orbitali 3*s* e 3*p* con altri otto elettroni.
- Nel periodo 4 non si aggiungono solamente gli otto elettroni degli orbitali 4*s* e 4*p*, bensì anche i dieci degli orbitali 3*d*. In definitiva in questo periodo vi sono 18 elementi.
- Con gli elementi del periodo 5 si aggiungono altri 18 elettroni, mentre vengono occupandosi gli orbitali 5*s*, 4*d* e 5*p*.
- Nel periodo 6 si aggiunge un totale di 32 elettroni, perché 14 accedono ai sette orbitali 4*f*.

Gli elementi del blocco *f* godono di proprietà chimiche molto simili, perché la loro configurazione elettronica differisce solo per la popolazione degli orbitali interni *f* e gli elettroni di questi orbitali non partecipano molto alla formazione dei legami.

La tavola periodica può servire a prevedere un'ampia gamma di proprietà, molte delle quali decisive ai fini della comprensione della chimica. La variazione della carica nucleare effettiva, Z_{eff}, lungo la tavola periodica svolge un ruolo importante nella spiegazione dell'andamento periodico, perché influenza le energie e la localizzazione degli elettroni nei gusci di valenza degli atomi. La **Figura 1F.3** mostra tale variazione in rapporto ai primi tre periodi. La carica effettiva aumenta da sinistra verso destra lungo i periodi e si abbassa bruscamente passando a un periodo successivo.

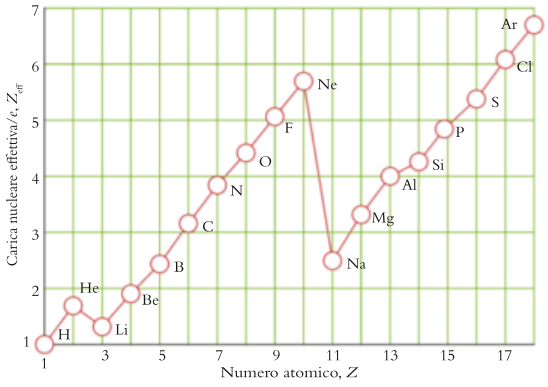


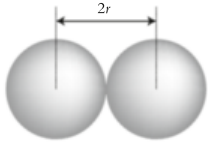
Figura 1F.3 La variazione della carica nucleare effettiva per l'elettrone di valenza più esterno al variare del numero atomico. Essa aumenta da sinistra verso destra lungo i periodi, ma si abbassa nel momento in cui gli elettroni più esterni vanno a occupare un nuovo guscio. (La carica nucleare effettiva è in realtà $Z_{eff}e$, ma comunemente ci si riferisce a Z_{eff} in quanto tale come alla carica.)

Riflessione Prima di procedere nella lettura, prevedete il modo in cui la carica nucleare effettiva può influenzare talune proprietà atomiche, come le dimensioni dell'atomo o l'attitudine di un elettrone più esterno a essere rimosso.

I blocchi della tavola periodica prendono il nome dall'ultimo orbitale occupabile in base al principio di Aufbau. I periodi si numerano sulla base del numero quantico principale del guscio di valenza.

1F.2 Il raggio atomico

Le nubi elettroniche non hanno confini netti, per cui non è possibile misurare il raggio esatto dell'atomo. Tuttavia, la densità elettronica di molti atomi multielettronici decresce bruscamente sul «bordo» dell'atomo, e quando gli atomi si impacchettano nei solidi e si legano a costituire le molecole, i loro centri si trovano a distanza definita l'uno dall'altro. Il **raggio atomico** di un elemento si definisce come metà della distanza tra i nuclei di atomi contigui (**1**). Pertanto:



1 Raggio atomico

- se l'elemento è un metallo, si assume come raggio atomico la metà della distanza che separa i centri di due atomi adiacenti nel campione solido.

Per esempio, poiché la distanza tra i nuclei adiacenti nel rame solido è 256 pm, il raggio atomico del metallo sarà 128 pm.

- Se l'elemento è un non metallo o un metalloide, ci si basa sulla metà della distanza tra i nuclei degli atomi congiunti da un legame chimico; tale raggio è detto anche **raggio covalente** dell'elemento, per motivi che diverranno chiari nel Capitolo 2D.

Per esempio, la distanza tra i nuclei nella molecola Cl_2 è 198 pm, per cui il raggio covalente del cloro è 99 pm.

- Se l'elemento è un gas nobile, ci baseremo sul **raggio di van der Waals**, che vale la metà della distanza tra i centri di atomi adiacenti in un campione del gas solidificato.

I raggi atomici dei gas nobili riportati nell'Appendice 2D sono tutti raggi di van der Waals. Gli atomi dei gas nobili in un campione solido non sono congiunti da legami chimici, quindi i raggi di van der Waals sono generalmente mol-

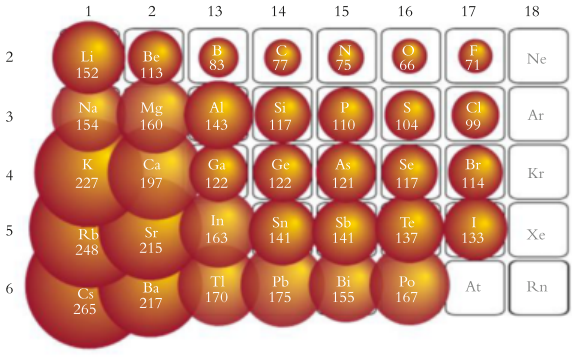


Figura 1F.4 Il raggio atomico (in picometri) degli elementi dei gruppi principali. Il raggio diminuisce da sinistra verso destra lungo i periodi e aumenta scendendo lungo i gruppi. I raggi atomici, compresi quelli degli elementi del blocco *d*, sono riportati nell'Appendice 2D.

to maggiori di quelli covalenti ed è preferibile non tenerne conto nel discutere l'andamento dei valori.

La **Figura 1F.4** riporta alcuni raggi atomici degli elementi dei gruppi principali, mentre la **Figura 1F.5** mostra la variazione del raggio atomico con il numero atomico. Si noti l'andamento periodico, a denti di sega, del secondo diagramma. Un aspetto importante è che

- in generale il raggio atomico diminuisce da sinistra verso destra lungo il periodo e aumenta discendendo lungo il gruppo.

L'aumento che si verifica discendendo lungo il gruppo, per esempio da Li a Cs, appare logico: a ogni nuovo periodo gli elettroni più esterni occupano gusci con numero quantico principale crescente e quindi si trovano sempre più distanti dal nucleo. A prima vista, invece, la diminuzione lungo il periodo – come quella da Li a Ne – può apparire sorprendente, visto che il numero degli elettroni aumenta insieme a quello dei protoni. La spiegazione sta nel fatto che i nuovi elettroni si trovano nel medesimo guscio dell'atomo e pressappoco alla stessa distanza dal nucleo. Tuttavia, essendo diffusi, gli elettroni non si schermano reciprocamente abbastanza nei confronti della carica nucleare; la carica nucleare effettiva, pertanto, aumenta percorrendo il periodo. Tale aumento porta ad attrarre verso l'interno gli elettroni e, di conseguenza, l'atomo risulta più compatto; questo giustifica l'andamento diagonale del raggio atomico, che aumenta spostandosi dall'angolo superiore destro a quello inferiore sinistro.

Riflessione Quale degli elementi attualmente noti ha gli atomi più grandi?

I raggi atomici diminuiscono generalmente da sinistra a destra percorrendo i periodi, in quanto la carica nucleare effettiva aumenta; al contrario, essi aumentano discendendo lungo i gruppi perché vengono progressivamente occupati nuovi gusci.

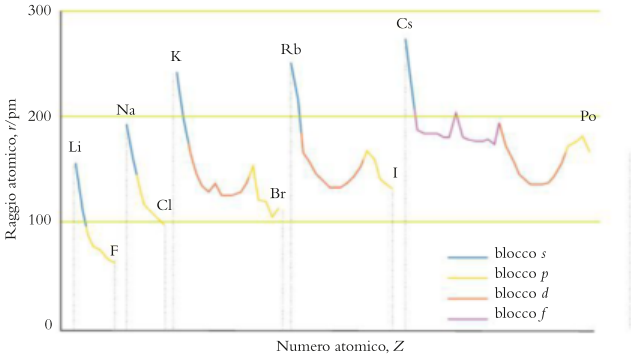
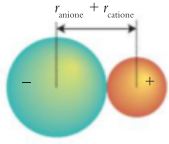


Figura 1F.5 La variazione periodica del raggio atomico degli elementi. La diminuzione lungo i periodi può essere spiegata in base all'effetto dell'aumento della carica nucleare effettiva; l'aumento che si manifesta scendendo lungo i gruppi si spiega con l'occupazione di gusci a numero quantico principale crescente.

1F.3 Il raggio ionico

I raggi ionici differiscono marcatamente dai raggi degli atomi progenitori. Come descritto in *Fondamenti* C, in un solido ionico ogni ione è circondato da ioni di carica opposta. Il **raggio ionico** di un elemento coincide con la sua quota della distanza tra ioni contigui in un solido ionico (**2**). La distanza tra i centri di un catione e di un anione adiacenti vale la somma dei due raggi ionici. Nella pratica si assume che il raggio ionico dell'ossido valga 140 pm, e si calcola il raggio degli altri ioni su tale base. Per esempio, dato che la distanza tra i centri degli ioni adiacenti Mg^{2+} e O^{2-} nell'ossido di magnesio è 212 pm, si riporta il raggio dello ione Mg^{2+} in 212 pm − 140 pm = 72 pm.



2 Raggio ionico

La Figura 1F.6 illustra l'andamento dei raggi ionici, mentre la Figura 1F.7 mostra le dimensioni relative di alcuni ioni e degli atomi loro progenitori. I cationi sono tutti più piccoli degli atomi ai quali corrispondono, perché si formano da questi grazie alla cessione di uno o più elettroni; ciò espone il nocciolo, di norma molto più piccolo dell'atomo progenitore. Per fare un esempio, il raggio atomico di Li, la cui configurazione è $1s^2 2s^1$, è 152 pm, mentre il raggio ionico di Li^+, equivalente al nocciolo nudo eliosimile $1s^2$ dell'atomo progenitore, non supera 76 pm. La differenza è comparabile con quella che sussiste tra una ciliegia e il suo nocciolo. Gli atomi appartenenti allo stesso gruppo principale tendono a formare ioni con la stessa carica. Come i raggi atomici, i raggi ionici aumentano discendendo lungo il gruppo, poiché gli elettroni vanno a occupare gusci di numero quantico principale superiore.

La Figura 1F.7 mostra come gli anioni siano più voluminosi dei rispettivi atomi progenitori. Ciò può ricondursi all'accresciuto numero degli elettroni di valenza dell'anione e agli effetti repulsivi esercitati dagli elettroni gli uni sugli

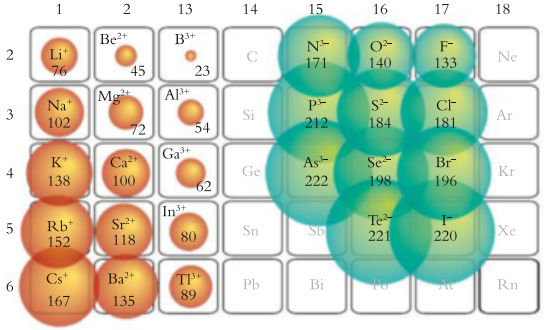


Figura 1F.6 Il raggio ionico (in picometri) degli ioni degli elementi dei gruppi principali. I cationi sono di norma più piccoli degli anioni, mentre gli anioni sono più grandi, in alcuni casi di molto.

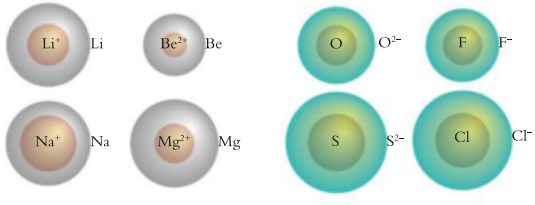


Figura 1F.7 Le dimensioni relative di alcuni cationi e anioni in confronto con quelle degli atomi progenitori. Si noti che i cationi (in beige) sono più piccoli degli atomi dai quali derivano (in grigio), mentre gli anioni (in verde) sono più grandi.

altri. La variazione dei raggi anionici manifesta lo stesso andamento diagonale constatato per gli atomi e per i cationi: il valore minimo a destra in alto della tavola periodica, vicino al fluoro.

- I cationi sono più piccoli dei loro atomi progenitori, mentre gli anioni sono più grandi.

Atomi e ioni che hanno lo stesso numero di elettroni sono detti **isoelettronici**; sono tali, per esempio, Na^+, F^- e Mg^{2+}. Tutti e tre possiedono la stessa configurazione elettronica, $[He]2s^22p^6$, ma i loro raggi differiscono, perché differisce la loro carica nucleare (vedi Figura 1F.3). Lo ione Mg^{2+} possiede la carica nucleare più elevata, per cui ha l'attrazione più intensa nei confronti degli elettroni e, conseguentemente, il raggio più piccolo. Lo ione F^- ha la carica nucleare più bassa tra i tre e, perciò, il raggio maggiore.

ESEMPIO 1F.1 **Prevedere le dimensioni relative degli ioni**

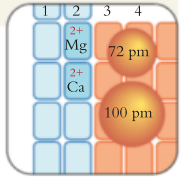
I mineralogisti e i geologi devono spesso identificare le dimensioni relative degli atomi per valutare se un minerale possa essere modificato dall'inclusione di ioni «estranei». Per esempio, i diversi colori di alcune gemme preziose derivano da questo tipo di inserimento. Si dispongano le seguenti coppie di ioni in ordine di raggio ionico crescente: (a) Mg^{2+} e Ca^{2+}; (b) O^{2-} ed F^-.

STRATEGIA Il componente più piccolo di una coppia di ioni isoelettronici sarà quello dell'elemento collocato più a destra nella tavola periodica, perché esso presenta la carica nucleare effettiva più elevata. Se due ioni appartengono al medesimo gruppo, quello più piccolo si situerà più in alto, poiché i suoi elettroni più esterni sono più vicini al nucleo.

RISOLUZIONE

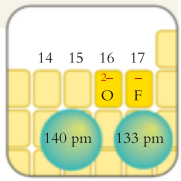
(a) Mg si colloca sopra Ca, nel gruppo 2.

Mg^{2+} ha raggio ionico minore.



(b) F si colloca alla destra di O, nel periodo 2.

F^- ha il raggio ionico minore.



CONCLUSIONE Dall'Appendice 2C si ricavano i valori effettivi: (a) 72 pm per Mg^{2+} e 100 pm per Ca^{2+}; (b) 133 pm per F^- e 140 pm per O^{2-}.

Autoesame 1F.1A Disponete le seguenti coppie di ioni in ordine di raggio ionico crescente: (a) Mg^{2+} e Al^{3+}; (b) O^{2-} ed S^{2-}.

[*Risposta*: (a) $r(Al^{3+}) < r(Mg^{2+})$; (b) $r(O^{2-}) < r(S^{2-})$]

Autoesame 1F.1B Disponete le seguenti coppie di ioni in ordine di raggio ionico crescente: (a) Ca^{2+} e K^+; (b) S^{2-} e Cl^-.

Esercizi correlati 1F.3, 1F.4

Generalmente i raggi ionici aumentano discendendo lungo il gruppo e diminuiscono da sinistra a destra percorrendo il periodo. I cationi sono più piccoli degli atomi progenitori, mentre gli anioni sono più grandi.

1F.4 L'energia di ionizzazione

Vedremo nel Capitolo 2A che la formazione di un legame in un composto ionico dipende dall'allontanamento di uno o più elettroni da un atomo e dal loro trasferimento su un altro atomo. Di conseguenza, l'energia necessaria ad allontanare gli elettroni dagli atomi ha un'importanza decisiva per comprendere le proprietà chimiche. Come abbiamo evidenziato nel Capitolo 1D, l'energia di ionizzazione, I, è l'energia minima richiesta per allontanare un elettrone da un atomo allo stato gassoso:

$$\mathrm{J(g)} \longrightarrow \mathrm{J^+(g)} + \mathrm{e^-(g)} \qquad I = E(\mathrm{J^+}) - E(\mathrm{J}) \qquad \textbf{(1)}$$

dove E(J) è l'energia della specie J. Di norma l'energia di ionizzazione si esprime come quantità molare in joule per mole di atomi (kJ·mol^{-1}), o in **elettronvolt** (eV), la variazione di energia di un elettrone quando esso si muove attraverso una differenza di potenziale di 1 volt (1 eV = 1,602 × 10^{-19} J).

L'**energia di prima ionizzazione**, I_1, è la energia minima necessaria ad allontanare un elettrone dall'atomo neutro allo stato gassoso. Nel caso del rame, per esempio,

$$\mathrm{Cu(g)} \longrightarrow \mathrm{Cu^+(g)} + \mathrm{e^-(g)} \qquad \text{energia necessaria} = I_1\ (7{,}73\ \mathrm{eV}, 746\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$$

L'**energia di seconda ionizzazione**, I_2, di un elemento è l'energia minima che occorre per allontanare un elettrone da un catione dotato di una singola carica in fase gassosa. Nel caso del rame,

$$\mathrm{Cu^+(g)} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}(g)} + \mathrm{e^-(g)} \qquad \text{energia necessaria} = I_2\ (20{,}29\ \mathrm{eV}, 1958\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$$

Poiché l'energia di ionizzazione è una misura di quanto sia difficoltoso rimuovere un elettrone, l'elemento con bassa energia di ionizzazione ha una certa tendenza a formare cationi e a condurre elettricità (il che richiede che vi siano elettroni liberi rimuoversi) in fase solida (e liquida). Gli elementi con elevata energia di ionizzazione hanno una scarsa probabilità di formare cationi e difficilmente condurranno elettricità.

Riflessione Perché l'energia di seconda ionizzazione di un atomo è sempre maggiore rispetto all'energia di prima ionizzazione?

Come si osserva nella Figura 1F.8:

- in genere l'energia di prima ionizzazione declina discendendo lungo un gruppo;
- in genere l'energia di prima ionizzazione aumenta lungo un periodo.

La diminuzione discendendo lungo un gruppo si spiega col fatto che passando da un periodo al successivo l'elettrone più esterno occupa un guscio più distante dal nucleo e quindi è meno saldamente trattenuto. Di conseguenza occorre

> **O** Facendo riferimento alla energia minima non dobbiamo preoccuparci dell'energia cinetica dell'elettrone: l'elettrone è stazionario. Con energie superiori si rende possibile la ionizzazione, ma in tal caso l'elettrone porterebbe via l'energia in eccesso sotto forma di energia cinetica.

	1	2	13	14	15	16	17	18
	H 1310							He 2370
2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Figura 1F.8 L'energia di prima ionizzazione degli elementi dei gruppi principali in kilojoule per mole. In generale, i valori minori si trovano nella parte inferiore sinistra della tavola, i più elevati in quella superiore destra.

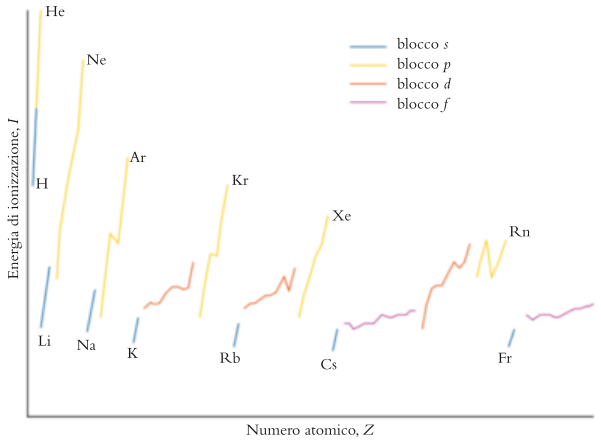


Figura 1F.9 La variazione periodica dell'energia di prima ionizzazione degli elementi.

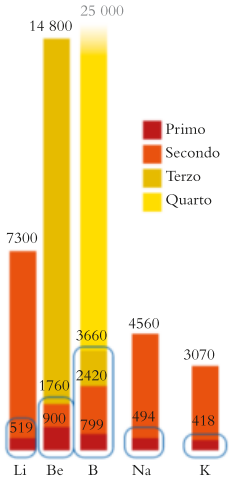


Figura 1F.10 I valori di energia relativi alle ionizzazioni successive per alcuni elementi dei gruppi principali. Si noti il grande aumento di energia necessario per allontanare un elettrone da un guscio interno. In ogni caso, le linee blu indicano la ionizzazione dal guscio di valenza.

meno energia, per esempio, per allontanare un elettrone da un atomo di cesio che per allontanarlo da un atomo di sodio.

Con poche eccezioni l'energia di prima ionizzazione si innalza muovendo da sinistra a destra lungo i periodi (Figura 1F.9). Questo andamento è dovuto all'aumento della carica nucleare effettiva lungo un periodo. Le piccole deviazioni sono riconducibili alle repulsioni interelettroniche, particolarmente a quelle che interessano elettroni dello stesso orbitale. Per esempio, l'energia di ionizzazione dell'ossigeno è leggermente inferiore rispetto a quella dell'azoto perché nell'atomo di azoto ciascun orbitale *p* ospita un elettrone, mentre nell'ossigeno l'ottavo elettrone si appaia con un elettrone già presente nell'orbitale. La repulsione tra i due elettroni disposti nello stesso orbitale innalza la loro energia e rende uno dei due più facile da rimuovere rispetto alla situazione in cui i due elettroni occupano orbitali differenti.

La Figura 1F.10 mostra come l'energia di seconda ionizzazione di un elemento sia sempre maggiore della corrispondente energia di prima ionizzazione. Occorre maggiore energia per allontanare un elettrone da uno ione carico positivamente che da un atomo neutro. Per gli elementi del gruppo 1 l'energia di seconda ionizzazione è considerevolmente superiore a quella di prima ionizzazione, ma nel gruppo 2 le due energie di ionizzazione sono comparabili. È una differenza logica, perché gli elementi del gruppo 1 hanno la configurazione elettronica del guscio di valenza ns^1; l'allontanamento del primo elettrone richiede poca energia, mentre il secondo elettrone deve allontanarsi dal nocciolo del gas nobile. Gli elettroni del nocciolo hanno numero quantico principale inferiore e sono molto più vicini al nucleo. Essi ne sono attratti fortemente e per allontanarli è necessaria una grande quantità di energia.

Autoesame 1F.2A Spiegate la leggera diminuzione dell'energia di prima ionizzazione nel passare dal berillio al boro.

[*Risposta*: Il boro perde un elettrone da un sottoguscio di energia superiore più facilmente rispetto al berillio.]

Autoesame 1F.2B Spiegate il notevole decremento dell'energia di terza ionizzazione nel passare dal berillio al boro.

La limitata energia di ionizzazione degli elementi situati nella parte inferiore sinistra della tavola periodica ne giustifica il carattere metallico. Un blocco di metallo è costituito da un insieme di cationi dell'elemento immersi in un mare di elettroni di valenza ceduti dagli atomi (Figura 1F.11). Soltanto gli elementi a bassa energia di ionizzazione – i membri dei blocchi *s*, *d* ed *f*, nonché della par-

te inferiore sinistra del blocco *p* – sono in grado di dar luogo a solidi metallici, in quanto essi soli possono cedere elettroni con relativa facilità.

Gli elementi della parte superiore destra della tavola periodica manifestano energia di ionizzazione elevata, per cui non cedono facilmente elettroni e non hanno perciò carattere metallico. Si noti come la conoscenza della struttura elettronica aiuti a interpretare una caratteristica principale della tavola periodica; nella fattispecie il motivo per cui i metalli si trovino nella parte inferiore sinistra e i non metalli in quella superiore destra.

L'energia di prima ionizzazione è massima per gli elementi prossimi all'elio e minima per quelli vicini al cesio. L'energia di seconda ionizzazione è maggiore di quella di prima ionizzazione (per il medesimo elemento) e molto maggiore se l'elettrone interessato deve allontanarsi da un guscio chiuso. I metalli si trovano nella parte inferiore sinistra della tavola periodica perché questi elementi presentano energia di ionizzazione bassa e possono cedere elettroni con relativa facilità.

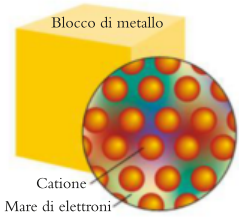


Figura 1F.11 Un blocco metallico è costituito da un insieme ordinato di cationi (le sfere) circondati da un mare di elettroni. La carica di quest'ultimo compensa quella dei cationi. Gli elettroni sono mobili e possono scorrere sui cationi con facilità, perciò conducono la corrente elettrica. Animazione 1F.11

1F.5 L'affinità elettronica

Per prevedere alcune proprietà chimiche occorre sapere come varia l'energia quando un elettrone si lega a un atomo. L'**affinità elettronica**, E_{ea}, di un elemento è l'energia liberata quando un elettrone si lega all'atomo in fase gassosa. Un valore positivo dell'affinità elettronica indica che tale energia viene rilasciata quando l'elettrone si lega a un atomo, mentre un valore negativo indica che per imporre l'elettrone all'atomo è necessario *fornire* energia. Tale convenzione coincide con il significato comune del termine «affinità». Da un punto di vista più formale, l'affinità elettronica di un elemento X si definisce:

$$X(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g) \qquad E_{ea}(X) = E(X) - E(X^-) \qquad (2)$$

dove $E(X)$ è l'energia dell'atomo X considerato allo stato gassoso ed $E(X^-)$ quella dell'anione corrispondente, anch'esso allo stato gassoso. Per fare un esempio, l'affinità elettronica del cloro è l'energia che si libera nel corso del processo

$$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \text{energia liberata} = E_{ea}\,(3{,}62\ \text{eV}, 349\ \text{kJ·mol}^{-1})$$

Poiché l'elettrone ha energia minore quando si lega a un atomo di cloro, la differenza $E(Cl) - E(Cl^-)$ è positiva, e tale è, dunque, l'affinità elettronica del cloro. Al pari delle energie di ionizzazione, le affinità elettroniche si riportano o in elettronvolt per un singolo atomo, o in joule per mole di atomi.

La Figura 1F.12 mostra come varia l'affinità elettronica nell'ambito dei gruppi principali della tavola periodica; si noterà che l'andamento è meno chiaramente periodico rispetto al caso del raggio e dell'energia di ionizzazione. La tendenza è comunque percepibile: fatta eccezione per i gas nobili,

- le affinità elettroniche sono più elevate in prossimità della parte superiore destra della tavola periodica.

In alcuni testi l'affinità elettronica è definita secondo una convenzione dei segni opposta. Quei valori si riferiscono, in realtà, all'entalpia di cattura elettronica (Capitolo 4C).

	1	2	13	14	15	16	17	18
	H +73							He <0
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N –7	O +141 –844	F +328	Ne <0
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200, –532	Cl +349	Ar <0
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

Figura 1F.12 La variazione dell'affinità elettronica (in kilojoule per mole) degli elementi dei gruppi principali. Dove sono forniti due valori, il primo si riferisce alla formazione di un anione a carica unitaria, il secondo all'ulteriore energia necessaria per formare l'anione di carica doppia. Il segno negativo del secondo valore indica che per caricare ulteriormente un anione a carica singola occorre fornire energia. La variazione è meno sistematica di quella dell'energia di ionizzazione, ma i valori elevati tendono a collocarsi vicino al fluoro (con l'eccezione dei gas nobili).

L'andamento è particolarmente visibile nella parte superiore in prossimità dell'ossigeno, dello zolfo e degli alogeni. In questi atomi l'elettrone in ingresso va a occupare un orbitale *p* vicino a un nucleo di carica effettiva alta e può subirne fortemente l'attrazione. I gas nobili manifestano affinità elettronica negativa perché un elettrone che si aggiunga dovrà occupare un orbitale esterno a un guscio chiuso e lontano dal nucleo: tale processo richiede energia e quindi l'affinità elettronica risulta negativa.

Una volta che l'unica lacuna presente nel guscio di valenza di un atomo del gruppo 17 sia stata colmata da un elettrone, il guscio stesso sarà completo e l'eventuale nuovo elettrone dovrà dare inizio a un nuovo guscio. In tale guscio esso si troverebbe non soltanto più lontano dal nucleo, ma anche soggetto alla repulsione della carica negativa già esistente. Ne consegue che l'affinità elettronica secondaria del fluoro sarà fortemente negativa: per formare F^{2-} a partire da F^- occorre fornire una grande quantità di energia. In definitiva i composti ionici degli alogeni si basano su ioni a carica singola quali F^- e non si formano mai ioni a carica doppia come F^{2-}.

Gli atomi del gruppo 16, come O o S, mostrano due lacune negli orbitali *p* del proprio guscio di valenza e possono perciò far posto a due elettroni in più. L'affinità elettronica primaria è positiva, perché nel momento in cui l'elettrone si lega a O oppure a S si libera energia. Al contrario, l'aggiunta del secondo elettrone *richiede* energia, a causa della repulsione esercitata dalla carica negativa già presente in O^- o in S^-. Diversamente da ciò che avviene negli alogeni, tuttavia, qui il guscio di valenza dell'anione ha solo sette elettroni e quindi può alloggiare l'elettrone in più; perciò possiamo attenderci che occorra meno energia per ottenere O^{2-} da O^- che per ottenere F^{2-} da F^-, dove la seconda lacuna non esiste. Di fatto, quando all'atomo (neutro) O si lega il primo elettrone, formando O^-, si liberano 141 kJ·mol^{-1}, mentre occorrono 844 kJ·mol^{-1} per aggiungere il secondo elettrone e formare O^{2-}; in ultima analisi, per formare O^{2-} da O occorrono +703 kJ·mol^{-1} e, come si vedrà nel Capitolo 2A, tale energia è ottenibile dalle reazioni chimiche, perciò gli ioni O^{2-} sono di regola presenti negli ossidi metallici.

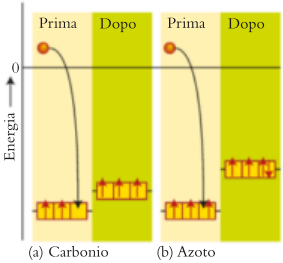
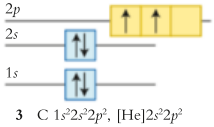
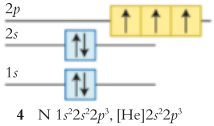


Figura 1F.13 Le variazioni di energia che accompagnano l'aggiunta di un elettrone a un atomo di carbonio e a un atomo di azoto. (a) L'atomo di carbonio può sistemare l'elettrone in più in un orbitale *p* vuoto. (b) L'elettrone aggiunto all'atomo di azoto deve appaiarsi con quello già presente nell'orbitale *p*. L'elettrone in ingresso subisce così tanta repulsione da quelli già presenti nell'azoto che l'affinità elettronica di questo elemento è minore di quella del carbonio e di fatto è negativa.



3 C $1s^2 2s^2 2p^2$, [He]$2s^2 2p^2$



4 N $1s^2 2s^2 2p^3$, [He]$2s^2 2p^3$

ESEMPIO 1F.2 **La previsione dell'andamento dell'affinità elettronica**

I chimici organici devono riflettere sulla distribuzione degli elettroni nelle molecole, poiché le regioni ricche di elettroni potrebbero dimostrarsi centri di attacco da parte di reagenti. Un criterio per sapere dove è probabile che gli elettroni si accumulino è l'affinità elettronica dell'elemento. L'affinità elettronica del carbonio supera quella dell'azoto, che, per la verità, è negativa. Suggerite la possibile causa di tale osservazione.

STRATEGIA Quando un andamento periodico si discosta da quello atteso, si esaminano le configurazioni elettroniche di tutte le specie in gioco per cercare spiegazioni per il comportamento osservato.

RISOLUZIONE Ci attendiamo che nell'aggregarsi all'atomo N un elettrone debba liberare maggiore energia, perché N è più piccolo di C e il suo nucleo è dotato di maggior carica: la carica nucleare effettiva relativa agli elettroni più esterni *degli atomi* (neutri) vale 3,8 per N e 3,1 per C. Inaspettatamente si verifica il contrario, quindi occorre considerare la carica nucleare effettiva sperimentata dagli elettroni esterni degli anioni (Figura 1F.13). Quando C dà origine a C^-, l'elettrone aggiunto occupa un orbitale 2*p* vuoto (vedi **3**). L'elettrone in ingresso è ben distante dagli altri elettroni *p* e sperimenta una carica nucleare effettiva prossima a 3,1. Quando da N si forma N^-, l'elettrone aggiunto deve occupare un orbitale 2*p* già parzialmente pieno (vedi **4**). La carica nucleare effettiva di tale ione è, di conseguenza, molto minore di quella che sussiste nell'atomo tal quale; ne consegue che per formare N^- occorre addirittura somministrare energia, perciò l'affinità elettronica dell'azoto risulta inferiore a quella del carbonio.

Autoesame 1F.3A Giustificate l'ampia diminuzione di affinità elettronica che si verifica passando dal litio al berillio.

[*Risposta*: L'elettrone in più accede all'orbitale 2*s* in Li, all'orbitale 2*p* in Be; gli elettroni 2*s* sono legati più fortemente dei 2*p*.]

Autoesame 1F.3B Giustificate l'ampia diminuzione di affinità elettronica che si verifica passando dal fluoro al neon.

Esercizi correlati 1F.11, 1F.12

Gli elementi dotati dell'affinità elettronica più elevata appartengono ai gruppi 16 e 17.

1F.6 L'effetto della coppia inerte

Nonostante l'alluminio e l'indio appartengano entrambi al gruppo 13, il primo dà origine a ioni Al^{3+}, mentre il secondo genera sia ioni In^{3+} sia ioni In^{+}. La tendenza a costituire ioni di carica inferiore di due unità rispetto a quanto previsto dal numero del gruppo si definisce **effetto della coppia inerte**. Un altro esempio si riscontra nel gruppo 14: riscaldato all'aria lo stagno forma l'ossido di stagno(IV), mentre il piombo, più pesante, cede solamente i suoi due elettroni *p* e dà luogo all'ossido di piombo(II). Quanto all'ossido di stagno(II), lo si può preparare, però il composto subisce facilmente l'ossidazione a ossido di stagno(IV) (Figura 1F.14). Il piombo esibisce un effetto della coppia inerte più marcato dello stagno.

In parte l'effetto della coppia inerte è dovuto all'energia relativa degli elettroni di valenza *s* e *p*. Nei periodi successivi della tavola periodica gli elettroni di valenza *s* hanno energia bassissima, grazie alla loro buona penetrazione e alla scarsa attitudine schermante degli elettroni *d*. Ciò fa sì che durante la formazione degli ioni gli elettroni *s* possano rimanere legati all'atomo. L'effetto della coppia inerte è pronunciato al massimo livello tra i membri più pesanti dei diversi gruppi, dove la differenza di energia tra gli elettroni *s* e gli elettroni *p* è più grande (Figura 1F.15). Nonostante ciò, è sempre possibile allontanare dall'atomo la coppia degli elettroni *s* adottando condizioni sufficientemente vigorose: sarebbe preferibile chiamare la coppia inerte «coppia pigra».

L'effetto della coppia inerte è la tendenza a formare ioni di carica minore di due unità rispetto al numero del gruppo; esso raggiunge il massimo livello tra gli elementi pesanti del blocco *p*.



Figura 1F.14 Riscaldando l'ossido di stagno(II) all'aria esso diventa incandescente e reagisce formando ossido di stagno(IV). Anche senza essere riscaldato esso brucia lentamente e può infiammarsi. (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)

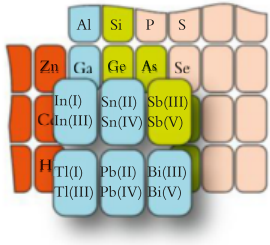


Figura 1F.15 Gli ioni tipicamente formati dagli elementi pesanti dei gruppi da 13 a 15 (più precisamente, i loro stati di ossidazione) mostrano l'influenza della coppia inerte: la tendenza a formare composti in cui i numeri di ossidazione differiscono di due unità.

1F.7 Le relazioni diagonali

Una **relazione diagonale** è una somiglianza di proprietà tra elementi dei gruppi principali della tavola periodica che si trovano vicini lungo una diagonale (Figura 1F.16). In parte i motivi di una tale somiglianza si possono riconoscere nella Figura 1E.8 osservando i colori che mostrano l'andamento generale dell'energia di ionizzazione. Le bande colorate aventi valori simili giacciono lungo righe diagonali attraverso la tavola. Poiché tali caratteristiche condizionano le proprietà chimiche degli elementi, non meraviglia che gli elementi disposti in diagonale presentino proprietà chimiche simili. Le relazioni diagonali risultano utili nel prevedere le proprietà degli elementi e dei loro composti.

La banda diagonale dei metalloidi che separa i metalli dai non metalli esemplifica appunto la relazione diagonale (*Fondamenti* B). Altrettanto vale per la somiglianza di proprietà chimiche tra litio e magnesio e tra berillio e alluminio. Per esempio, sia il litio sia il magnesio reagiscono direttamente con l'azoto, formando i nitruri. Come l'alluminio, il berillio reagisce sia con gli acidi sia con le basi. Incontreremo numerosi esempi di somiglianza diagonale quando esamineremo in dettaglio gli elementi dei gruppi principali nel Focus 8.

Gli elementi disposti in coppie diagonali manifestano spesso proprietà chimiche simili.

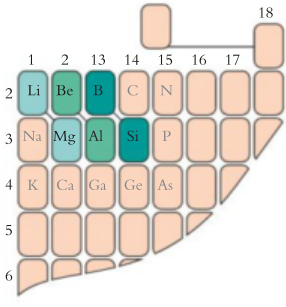


Figura 1F.16 Le coppie di elementi rappresentati con lo stesso colore mostrano una forte relazione diagonale reciproca.

1F.8 Le proprietà generali degli elementi

Siamo giunti al punto in cui possiamo iniziare a prevedere, seppur in termini generali, le proprietà degli elementi. Per esempio, un elemento del blocco *s* avrà un'energia di ionizzazione bassa; questo vuol dire che i suoi elettroni ester-

Tabella 1F.1
Caratteristiche dei metalli e dei non metalli

Metalli	Non metalli
Proprietà fisiche	
Buoni conduttori di elettricità	Cattivi conduttori di elettricità
Malleabili	Non malleabili
Duttili	Non duttili
Lucenti	Non lucenti
Tipicamente: solidi; punto di fusione elevato; buoni conduttori del calore	Tipicamente: solidi, liquidi o gassosi; punto di fusione basso; cattivi conduttori del calore
Proprietà chimiche	
Reagiscono con gli acidi	Non reagiscono con gli acidi
Formano ossidi basici (che reagiscono con gli acidi)	Formano ossidi acidi (che reagiscono con le basi)
Formano cationi	Formano anioni
Formano alogenuri ionici	Formano alogenuri covalenti

ni potranno essere ceduti con relativa facilità. È pertanto probabile che esso si comporterà da metallo reattivo, con tutte le caratteristiche implicite nel termine «metallo» (Tabella 1F.1, Figura 1F.17). Gli elementi del blocco *s* sono tutti metalli teneri, lucenti, che fondono a basse temperature e producono idrogeno quando vengono a contatto con l'acqua. Il fatto che l'energia di ionizzazione sia minima in fondo a ciascun gruppo e che qui gli elementi cedano con la massima facilità i propri elettroni di valenza fa sì che gli elementi pesanti cesio e bario reagiscano più vigorosamente di tutti gli altri del blocco *s* e debbano essere conservati al riparo dal contatto con l'aria e con l'acqua.

Gli elementi che occupano la regione sinistra del blocco *p*, specialmente i più pesanti, hanno energia di ionizzazione sufficientemente bassa da manifestare alcune delle proprietà metalliche tipiche del blocco *s*. L'energia di ionizzazione dei metalli del blocco *p* è invece considerevolmente elevata, perciò essi risultano meno reattivi dei metalli del blocco *s* (Figura 1F.18).

Gli elementi che si trovano sulla destra del blocco *p* (fatta eccezione per i gas nobili) possiedono tutti affinità elettronica elevata e tendono ad acquistare elettroni allo scopo di costituire un guscio chiuso. Gli elementi del gruppo 18, i gas nobili, hanno gusci completi e sono talmente poco reattivi che un tempo erano chiamati «gas inerti». Fatta eccezione per i metalloidi tellurio e polonio, i membri dei gruppi 16 e 17 sono non metalli (Figura 1F.19) e di norma danno origine a composti molecolari legandosi l'uno con l'altro.



Figura 1F.17 I metalli alcalini sono tutti teneri, reattivi e di colore argenteo. Il sodio si conserva sotto un olio minerale per proteggerlo dall'aria; la superficie tagliata di fresco si copre rapidamente di ossido. (©1983 Chip Clark - Fundamental Photographs.)
VideoLab 1F.17

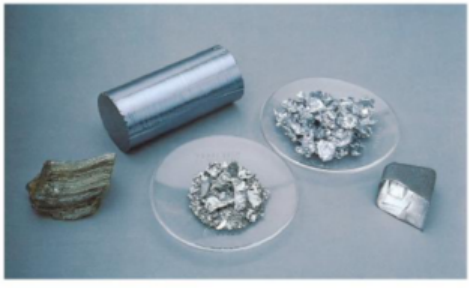


Figura 1F.18 Gli elementi del gruppo 14. Da sinistra verso destra: carbonio (sotto forma di grafite), silicio, germanio, stagno e piombo. (©1984 Chip Clark - Fundamental Photographs.)

Gli elementi del blocco *d* sono tutti metalli e sono spesso indicati col nome di «metalli *d*» (Figura 1F.20). Le loro proprietà sono una via di mezzo tra quelle del blocco *s* e quelle del blocco *p*, caratteristica che spiega la denominazione alternativa di «metalli di transizione» (con l'eccezione dei metalli del gruppo 12).

Cedendo elettroni per formare un catione, un atomo di metallo *d* libera per primi i suoi elettroni *s* esterni. La maggior parte dei metalli di transizione dà però origine a ioni con un diverso stato di ossidazione, poiché l'energia degli elettroni *d* differisce di poco e, all'atto della formazione dei composti, se ne può allontanare un numero variabile. Il ferro, per esempio, forma Fe^{2+} e Fe^{3+}, il rame Cu^{+} e Cu^{2+}. Sebbene il rame e il potassio siano simili, per il fatto di avere un unico elettrone *s* esterno il potassio forma esclusivamente K^{+}, e se ne capisce la ragione confrontando le energie di seconda ionizzazione: 1958 $kJ \cdot mol^{-1}$ per il rame, 3051 $kJ \cdot mol^{-1}$ per il potassio. Per dare origine a Cu^{2+} si rimuove un elettrone dal sottoguscio *d* di $[Ar]3d^{10}$, mentre, per formare K^{2+}, sarebbe necessario allontanarlo dal nocciolo dell'argon.

La disponibilità di orbitali *d* e la somiglianza dei raggi atomici tra i metalli del blocco *d* hanno conseguenze significative su molti aspetti della nostra vita. La disponibilità di orbitali *d* è in larga misura responsabile della funzione di catalizzatori svolta dai metalli di transizione e dai loro composti, cioè della capacità di accelerare le reazioni senza consumarsi essi stessi, sfruttata soprattutto nell'industria chimica. Il ferro, per esempio, è usato per produrre l'ammoniaca, il nichel per trasformare gli oli vegetali in margarine, il platino per dare origine all'acido nitrico, l'ossido di vanadio(V) per ottenere l'acido solforico e i composti del titanio per produrre il polietilene. L'attitudine a costituire ioni di carica diversa ha grande importanza nel facilitare gli impercettibili mutamenti che si svolgono negli organismi. Per fare un esempio, il ferro è presente come ferro(II) nell'emoglobina, la proteina che trasporta l'ossigeno nel sangue dei mammiferi; il rame figura nelle proteine responsabili del trasporto degli elettroni; il manganese è presente nelle proteine responsabili della fotosintesi. La somiglianza dei loro raggi atomici è in larga misura responsabile dell'attitudine dei metalli di transizione a costituire miscugli noti come *leghe*, importante per esempio per la produzione dell'ampia varietà di acciai che sono impiegati nelle costruzioni moderne e nella moderna ingegneria.

Le difficoltà che si incontrano nel separare e isolare i lantanoidi (detti comunemente «lantanidi») ne hanno ritardato l'impiego diffuso in tecnologia. Oggi, però, li si studia intensamente, perché i materiali superconduttori contengono sovente lantanoidi. Gli attinoidi (detti, analogamente ai precedenti, «attinidi») sono tutti radioattivi; nessuno di quelli successivi al plutonio esiste in natura sulla Terra in quantità significative. Potendo essere ottenuti esclusivamente nei reattori nucleari o negli acceleratori di particelle, essi sono disponibili soltanto in quantitativi molto limitati.



Figura 1F.19 Gli elementi del gruppo 16. Da sinistra verso destra: ossigeno, zolfo, selenio e tellurio. Si noti la tendenza a mutare da non metallo a metalloide. (©1989 Chip Clark - Fundamental Photographs.)



Figura 1F.20 Gli elementi della prima riga del blocco *d*. Quelli disposti in alto (da sinistra a destra) sono: scandio, titanio, vanadio, cromo e manganese. In basso si susseguono: ferro, cobalto, nichel, rame e zinco. (©1989 Chip Clark - Fundamental Photographs.)

Gli elementi del blocco *s* sono tutti metalli reattivi in grado di formare ossidi basici. Gli elementi del blocco *p* tendono ad acquistare elettroni costituendo gusci chiusi; essi vanno dai metalli ai metalloidi fino ai non metalli. Tutti gli elementi del blocco *d* sono metalli con proprietà intermedie tra quelle dei metalli del blocco *s* e quelle dei metalli del blocco *p*. Molti elementi del blocco *d* formano cationi con più di uno stato di ossidazione.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Molte proprietà degli elementi, e specialmente la loro variazione periodica, possono essere previste analizzando la tavola periodica e considerando il concetto di carica nucleare effettiva.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Giustificare l'andamento periodico del raggio atomico, dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica (Paragrafi 1F.1 e 1F.2).
- ☐ **2.** Descrivere l'effetto della coppia inerte e la sua origine (Paragrafo 1F.6).
- ☐ **3.** Descrivere le relazioni diagonali e la loro origine (Paragrafo 1F.7).
- ☐ **4.** Indicare le principali proprietà generali degli elementi in funzione della loro posizione nella tavola periodica (Paragrafo 1F.8).

CAPITOLO 1F Esercizi

1F.1 Disponete gli elementi degli insiemi indicati in ordine di raggio atomico *decrescente*: (a) zolfo, cloro, silicio; (b) cobalto, titanio, cromo; (c) zinco, mercurio, cadmio; (d) antimonio, bismuto, fosforo.

1F.2 Disponete gli elementi degli insiemi indicati in ordine di raggio atomico *decrescente*: (a) bromo, cloro, iodio; (b) gallio, selenio, arsenico; (c) calcio, potassio, zinco; (d) bario, calcio, stronzio.

1F.3 Disponete gli ioni indicati in ordine di raggio ionico *crescente*: S^{2-}, Cl^-, P^{3-}.

1F.4 Quale degli ioni delle coppie indicate ha il raggio *maggiore*? (a) Ga^{3+}, In^{3+}; (b) P^{3-}, S^{2-}; (c) Pb^{2+}, Pb^{4+}.

1F.5 Quale membro di ciascuna coppia possiede energia di prima ionizzazione *minore*? (a) Ca o Mg; (b) Mg o Na; (c) Al o Na.

1F.6 Quale membro di ciascuna coppia è probabile che abbia energia di seconda ionizzazione *minore*? (a) Ca o Mg; (b) Mg o Na; (c) Al o Na.

1F.7 Disponete ciascuno degli insiemi seguenti di elementi in ordine di energia di ionizzazione *decrescente* e spiegate la vostra scelta. (a) Selenio, ossigeno, tellurio; (b) oro, tantalio, osmio; (c) piombo, bario, cesio.

1F.8 (a) Generalmente nell'ambito di uno stesso *periodo* l'energia di prima ionizzazione degli elementi aumenta secondo il numero atomico. Perché? (b) Esaminate i dati relativi al blocco *p* forniti nella Figura 1F.9. Notate eventuali eccezioni alla regola formulata nella parte (a). Come potete spiegarle?

1F.9 La tabella seguente mostra le energie di prima e di seconda ionizzazione degli atomi di fosforo, zolfo e cloro. Spiegate per quale motivo le energie di prima ionizzazione del fosforo e dello zolfo sono all'incirca uguali, mentre quella di seconda ionizzazione dello zolfo è molto maggiore di quella del fosforo.

	$I1/(kJ \cdot mol^{-1})$	$I2/(kJ \cdot mol^{-1})$
P	1011	1903
S	1000	2251
Cl	1255	2296

1F.10 La tabella riportata nell'Esercizio 1F.9 mostra le energie di prima e di seconda ionizzazione degli atomi di fosforo, zolfo e cloro. Spiegate per quale motivo l'energia di prima ionizzazione del cloro è molto maggiore di quella dello zolfo, mentre le loro energie di seconda ionizzazione sono all'incirca uguali.

1F.11 Quale tra gli elementi delle coppie indicate possiede l'affinità elettronica *maggiore*? (a) Tellurio o iodio; (b) berillio o magnesio; (c) ossigeno o zolfo; (d) gallio o indio.

1F.12 Quale tra gli elementi delle coppie indicate possiede l'affinità elettronica *maggiore*? (a) Germanio o selenio; (b) boro o carbonio; (c) fosforo o arsenico.

1F.13 (a) Che cosa si intende per effetto della coppia inerte? (b) Per quale ragione questo effetto si osserva esclusivamente negli elementi pesanti?

1F.14 Individuate tra gli elementi seguenti quelli che presentano l'effetto della coppia inerte e scrivete la formula degli ioni cui danno origine: (a) Sb; (b) As; (c) Tl; (d) Ba.

1F.15 (a) Che cosa si intende per relazione diagonale? (b) Da che cosa deriva? (c) Indicate due esempi per illustrare il concetto.

1F.16 Consultando l'Appendice 2D trovate i valori del raggio atomico di germanio e antimonio e quelli del raggio ionico di Ge^{2+} e Sb^{3+}. Che cosa suggeriscono tali valori circa le proprietà chimiche dei due ioni?

1F.17 Quali tra le seguenti coppie manifestano una relazione diagonale? (a) Li e Mg; (b) Ca e Al; (a) F e S.

1F.18 Quali tra le seguenti coppie *non* manifestano una relazione diagonale? (a) Be e Al; (b) As e Sn; (c) Ga e Sn.

1F.19 Perché i metalli del blocco *s* sono di norma più reattivi di quelli del blocco *p*?

1F.20 Quali tra i seguenti elementi sono metalli di transizione? (a) Radio; (b) radon; (c) afnio; (d) niobio; (e) cadmio.

1F.21 Individuate tra i seguenti elementi i metalli, i non metalli e i metalloidi: (a) piombo; (b) zolfo; (c) zinco; (d) silicio; (e) antimonio; (f) cadmio.

1F.22 Individuate tra i seguenti elementi i metalli, i non metalli e i metalloidi: (a) alluminio; (b) carbonio; (c) germanio; (d) arsenico; (e) selenio; (f) tellurio.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 1.

FOCUS 1 Esempio integrato online

Immaginate di lavorare in un laboratorio di ricerca che indaga sulle proprietà dei nanomateriali semiconduttore e di dover sintetizzare dei nanocristalli di CdSe utilizzando la reazione di CdO con Se in soluzioni ad alta temperatura. Viene preparata una soluzione di Se dissolvendo 152,6 mg di selenio metallico in 25,0 mL di 1-ottadecene come solvente. In un pallone separato, vengono disciolti 64,2 mg di CdO in 3,00 mL di acido oleico e 50,0 mL di 1-ottadecene a 225 °C.

(a) Scrivete le configurazioni elettroniche di Cd e Se.

(b) Basandovi sui dati riportati nell'Appendice 2D, quale elemento possiede (I) la più alta energia di ionizzazione (I_1); (II) la maggiore affinità elettronica (E_{ea}); (III) il più grande raggio atomico (r)?

(c) CdSe può essere considerato un composto ionico binario. Sulla base delle affinità elettroniche individuate al punto (b), quale elemento è più probabile che formi un anione in questo composto? Prevedete la probabile carica sugli ioni formati da ciascun elemento.

(d) Il prodotto finale richiede un rapporto molare Cd:Se di 1:1. Quale volume della soluzione di selenio deve essere aggiunto alla soluzione di CdO?

(e) Si è visto che un campione del materiale che avete preparato emette luce a 546 nm quando viene eccitato con radiazione UV. Un elettrone in un nanocristallo può essere considerato alla stregua di un elettrone intrappolato in una scatola unidimensionale; la luce emessa è dovuta a una transizione elettronica dal livello energetico con $n = 2$ a quello con $n = 1$. Qual è il diametro dei nanocristalli nel vostro campione? Osservate che la massa effettiva ($m_e^\star$) di un elettrone in CdSe (la massa che dovete usare nell'espressione dell'energia) è $m_e^\star = 0{,}090 m_e$. La massa dell'elettrone è riportata nella tabella delle costanti fondamentali alla fine del volume.

(f) Qual è la lunghezza d'onda della radiazione richiesta per eccitare un elettrone nei nanocristalli da n=1 a n=3?

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 1 Esercizi

1.1 Nella serie di Balmer dello spettro dell'idrogeno si osservano righe a 656,3, 486,1, 434,0 e 410,2 nm. Qual è la lunghezza d'onda della riga successiva in questa serie?

1.2 Supponete che in un certo esperimento l'elettrone di un atomo di idrogeno possa essere eccitato non oltre il guscio con $n = 5$. (a) Quante righe distinte sarebbero osservabili nello spettro, quando l'atomo eccitato ricade negli stati più bassi? (b) Quale sarebbe l'intervallo di lunghezze d'onda emesse? (*Suggerimento*: per rispondere a questa domanda trovate la lunghezza d'onda della transizione a più alta energia e quella della transizione a più bassa energia.)

1.3 In ogni secondo una lampada produce $2{,}4 \times 10^{21}$ fotoni con lunghezza d'onda di 633 nm. Quale potenza (in watt) è sviluppata in forma di radiazione a questa lunghezza d'onda ($1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J \cdot s^{-1}}$)?

1.4 In una prova di laboratorio basata sull'esperimento di Millikan della goccia d'olio, ciascuna gocciolina osservata dai tecnici conteneva un numero pari di elettroni. Se i tecnici non fossero stati a conoscenza di questa limitazione, in che modo questo fatto avrebbe influenzato il loro calcolo della carica di un elettrone?

1.5 Le funzioni d'onda corrispondenti a stati di diversa energia della particella nella scatola sono reciprocamente «ortogonali», nel senso che, se si moltiplicano tra loro le due funzioni d'onda e le si integrano poi su tutta la lunghezza della scatola, il risultato è nullo. (a) Confermate che le funzioni d'onda per $n = 1$ e $n = 2$ sono ortogonali. (b) Dimostrate, senza ricorrere a calcoli, che le funzioni d'onda con n pari sono tutte ortogonali rispetto a quelle con n dispari. (*Suggerimento*: riflettete sull'area che sottostà al prodotto di una qualsiasi coppia di tali funzioni).

1.6 Le funzioni d'onda «si normalizzano» all'unità, intendendo che la probabilità totale di rinvenire un elettrone nel sistema esaminato vale 1. Verificate l'enunciato in rapporto alla funzione d'onda della particella nella scatola (Equazione 10 nel Capitolo 1C).

1.7 L'intensità della transizione tra gli stati n e n' di una particella nella scatola è proporzionale al quadrato dell'integrale $\mu_{nn'}$, dove

$$\mu_{nn'} = -e \int_0^L \psi_{n'} x \psi_n \, \mathrm{d}x$$

(a) Può verificarsi una transizione tra gli stati di numero quantico 3 e 1? (b) Considerate la transizione tra gli stati di numero quantico 2 e 1. All'allungarsi della scatola, l'intensità diminuisce o aumenta?

1.8 Millikan espresse la carica dell'elettrone in *unità elettrostatiche*, ues. I dati da lui raccolti includevano la seguente serie di cariche rilevate sulle goccioline di olio: $9{,}60 \times 10^{-10}$ ues, $1{,}92 \times 10^{-9}$ ues, $2{,}40 \times 10^{-9}$ ues, $2{,}88 \times 10^{-9}$ ues e $4{,}80 \times 10^{-9}$ ues. (a) Da tale serie ricavate la carica probabile dell'elettrone in unità elettrostatiche. (b) Prevedete il numero degli elettroni presenti su una gocciolina di olio avente carica $6{,}72 \times 10^{-9}$ ues. (c) La carica effettiva (in coulomb) di un elettrone è $1{,}602 \times 10^{-19}$ C. Qual è la relazione tra l'ues e il coulomb?

1.9 Un elettrone di un atomo di idrogeno viene eccitato nell'orbitale $2p_x$. Qual è la probabilità che l'elettrone si trovi nella regione di spazio per cui la funzione d'onda ha segno positivo?

1.10 Nel blocco *f* vi sono numerose eccezioni alla regolare sequenza di occupazione degli orbitali prevista dal princi-

pio di Aufbau. Suggerite un motivo per cui questi elementi presentano così tante eccezioni.

1.11 La spettroscopia fotoelettronica (PES, si veda il Capitolo 1B) può essere applicata per determinare le energie degli orbitali atomici misurando l'energia richiesta per rimuovere gli elettroni in essi presenti. Negli spettri PES di due elementi si osservarono i picchi riportati di seguito. Identificate gli elementi, scrivete le loro configurazioni elettroniche e spiegate il vostro ragionamento.
(a) 75,7 eV (7,30 MJ·mol^{-1}) e 5,38 eV (0,519 MJ·mol^{-1}); (b) 153 eV (14,8 MJ·mol^{-1}) e 9,33 eV (0,90 MJ·mol^{-1}).

1.12 Negli spettri PES di due elementi (si veda l'esercizio 1.11) si osservarono i picchi riportati di seguito. Identificate gli elementi, scrivete le loro configurazioni elettroniche e spiegate il vostro ragionamento.
(a) 257 eV (24,8 MJ·mol^{-1}), 25,2 eV (2,43 MJ·mol^{-1}) e 8,29 eV (0,800 MJ·mol^{-1}).
(b) 301 eV (29,0 MJ·mol^{-1}), 47,8 eV (4,61 MJ·mol^{-1}) e 11,4 eV (1,10 MJ·mol^{-1}).

1.13 In genere l'energia di ionizzazione aumenta lungo la tavola periodica da sinistra a destra. L'energia di ionizzazione dell'ossigeno, però, è minore di quella dell'azoto e del fluoro. Spiegate l'anomalia.

1.14 Il tallio è l'elemento più pesante del gruppo 13. Di questo gruppo fa parte anche l'alluminio, le cui proprietà chimiche sono dominate dallo stato di ossidazione 3+; il tallio, invece, si trova più comunemente nello stato di ossidazione +1. Esaminate la differenza riportando in grafico le energie di prima, di seconda e di terza ionizzazione degli elementi del gruppo 13 in funzione del numero atomico (vedi Appendice 2D). Spiegate l'andamento osservato.

1.15 Il fisico tedesco Lothar Meyer scoprì la periodicità delle proprietà fisiche degli elementi approssimativamente nella stessa epoca in cui Mendeleev si occupava delle proprietà chimiche. Alcune delle osservazioni di Meyer possono essere riprodotte esaminando il volume molare degli elementi solidi in funzione del numero atomico. Calcolate il volume molare degli elementi dei periodi 2 e 3 in base alla densità riportata nell'Appendice 2D e alle seguenti densità dei solidi (g·cm^{-3}): azoto, 0,88; fluoro, 1,11; neon, 1,21. Riportate in un grafico i risultati in funzione del numero atomico e illustrate le variazioni individuate.

1.16 Nella tecnica spettroscopica detta spettroscopia fotoelettronica (PES), una radiazione ultravioletta viene diretta su un atomo o una molecola; essa determina l'espulsione di elettroni dal guscio di valenza, dei quali si misurano le energie cinetiche di questi elettroni. Poiché l'energia del fotone ultravioletto incidente è nota e l'energia cinetica dell'elettrone espulso è misurabile, si può dedurre l'energia di ionizzazione, I, dal fatto che l'energia totale si conserva. (a) Dimostrate che la velocità v dell'elettrone espulso e la frequenza della radiazione incidente sono correlate dalla relazione $h\nu = I + \frac{1}{2}m_e v^2$. (b) Impiegate questa relazione per calcolare l'energia di ionizzazione di un atomo di rubidio, sapendo che una radiazione di lunghezza d'onda di 58,4 nm produce elettroni con una velocità di 2450 km·s^{-1}; ricordate che 1 J = 1 kg·m^2·s^{-2}.

1.17 Nel riempimento degli orbitali atomici del cromo e del rame si evidenzia un'apparente anomalia. In questi elementi un elettrone che dovrebbe occupare un orbitale s si dispone invece in un orbitale d. (a) Spiegate perché si verifica una simile anomalia. (b) Anomalie analoghe sono note per altri sette elementi del blocco d. In base ai dati riportati nell'Appendice 2C, identificate di quali elementi si tratta e indicate per quali di essi è valida la stessa spiegazione che giustifica l'anomalia riscontrata per le configurazioni elettroniche del cromo e del rame. (c) Spiegate perché non esistono elementi nei quali gli elettroni riempiono orbitali $(n + 1)s$ invece che orbitali np.

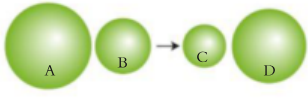
1.18 L'elettrone di un atomo di idrogeno viene eccitato in un orbitale $4d$. Calcolate l'energia del fotone rilasciato nei casi in cui l'elettrone si sposti in ciascuno dei seguenti orbitali: (a) $1s$; (b) $2p$; (c) $2s$; (d) $4s$. (e) Se l'elettrone più esterno dell'atomo di potassio fosse eccitato in un orbitale $4d$ e successivamente ricadesse negli stessi orbitali, descrivete in termini qualitativi quali differenze si osserverebbero nel suo spettro di emissione rispetto a quello dell'idrogeno (non fate calcoli). Spiegate la vostra risposta.

1.19 Identificate l'elemento incognito sulla base delle proprietà nel seguito riportate. (a) L'atomo neutro possiede due elettroni spaiati con $l = 2$. (b) Il gas nobile che precede questo elemento nella tavola periodica è il cripton.

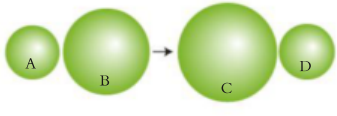
1.20 L'affinità elettronica del tallio è stata misurata con una tecnica chiamata *spettroscopia laser a fotoespulsione elettronica*. In questa tecnica un fascio gassoso di anioni dell'elemento viene bombardato con fotoni emessi da un laser. Si rilevano le energie degli elettroni espulsi dagli anioni per effetto del bombardamento fotonico. La radiazione incidente aveva una lunghezza d'onda di 1064 nm e gli elettroni espulsi avevano un'energia di 0,137 eV. Sebbene l'analisi sia un po' più complicata, si può ottenere una stima grossolana dell'affinità elettronica come differenza tra l'energia dei fotoni e quella degli elettroni espulsi. Qual è l'affinità elettronica del tallio, espressa in elettronvolt e in kilojoule per mole?

1.21 Si ritiene che il francio sia il più reattivo dei metalli alcalini. Esso è difficile da studiare per via della sua radioattività e della scarsa quantità in cui si rinviene. Tuttavia, è possibile prevedere le sue proprietà in base alla sua posizione nel gruppo 1 della tavola periodica. Stimate le seguenti proprietà del francio: (a) raggio atomico; (b) raggio ionico del catione +1; (c) energia di ionizzazione.

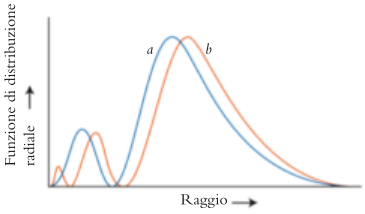
1.22 Qui sotto è rappresentata la reazione di un atomo di magnesio con un atomo di ossigeno. Identificate gli elementi e gli ioni che essi formano spiegando il ragionamento adottato.



1.23 Qui sotto è rappresentata la reazione di un atomo di sodio con un atomo di cloro. Identificate gli elementi e gli ioni che essi formano spiegando il ragionamento adottato.



1.24 Il grafico mostra le funzioni di distribuzione radiale per gli orbitali 3*s* e 3*p* dell'atomo di idrogeno. Identificate le curve e spiegate i motivi dell'assegnazione.



1.25 Supponete che in un universo parallelo al nostro sia valida una regola corrispondente al principio di esclusione di Pauli. Secondo questa regola, «due elettroni nello stesso atomo possono avere lo stesso insieme di quattro numeri quantici». Supponete inoltre che tutti gli altri fattori che influenzano le configurazioni elettroniche siano invariati. (a) Scrivete la configurazione elettronica dell'elemento dell'universo parallelo che possiede cinque protoni. (b) Qual è la più probabile carica sullo ione di questo elemento? (c) Indicate il valore di Z per il secondo gas inerte di questo universo. Spiegate il vostro ragionamento.

1.26 Immaginate un mondo tetradimensionale. In quel mondo gli atomi avrebbero – in un dato guscio – un orbitale *s* e quattro orbitali *p*. (a) Descrivete la forma della tavola periodica per i primi 24 elementi. (b) Quali elementi sarebbero i primi due gas nobili (usate i nomi del vostro mondo che corrispondono ai numeri atomici implicati)?

1.27 Un gruppo di ricercatori ha recentemente sviluppato una serie di nanofili (fili estremamente sottili) che possono agire da laser in miniatura. (a) Si è scoperto che uno di questi nanofili emette luce di frequenza $6{,}27 \times 10^{14}$ Hz. Qual è la lunghezza d'onda della luce emessa? (b) Un secondo tipo di nanofilo emette luce con lunghezza d'onda di 421 nm. Qual è la frequenza della luce emessa da questo secondo filo?

1.28 Un gruppo di ricercatori ha recentemente sviluppato una serie di nanofili (fili estremamente sottili) che possono agire da laser in miniatura. (a) Si è scoperto che uno di questi nanofili emette luce di frequenza $7{,}83 \times 10^{14}$ Hz. Qual è la lunghezza d'onda della luce emessa? (b) Un secondo tipo di nanofilo emette luce con lunghezza d'onda di 452 nm. Qual è la frequenza della luce emessa da questo secondo filo?

1.29 I contatori Geiger possono rilevare la radioattività perché la radiazione nucleare consiste di particelle o radiazioni di energia sufficientemente elevata da estrarre elettroni dagli atomi. Di conseguenza, questo tipo di radiazioni sono dette «radiazioni ionizzanti». Qual è la più lunga lunghezza d'onda di una radiazione che può essere rilevata da un contatore Geiger impiegando il gas neon come mezzo ionizzante?

1.30 Molti miscugli impiegati per fabbricare i fuochi d'artificio dipendono dalla combustione altamente energetica del magnesio, nella quale il calore sprigionato fa sì che l'ossido diventi incandescente ed emetta una luce bianca molto brillante. Il colore della luce può essere variato includendo nitrati e cloruri di elementi caratterizzati da emissioni nella regione visibile dei loro spettri. Per esempio, per produrre un colore giallo-verde viene spesso aggiunto nitrato di bario. Gli ioni bario eccitati emettono luce di lunghezza d'onda 487 nm, 524 nm, 543 nm, 553 nm e 578 nm. In ciascun caso calcolate (a) la variazione di energia (in elettronvolt) di un atomo di bario e (b) la variazione molare di energia (in kilojoule per mole).

1.31 In un recente film d'azione due agenti segreti devono penetrare nella roccaforte di un criminale sorvegliata da una cella fotomoltiplicatrice di litio che viene continuamente illuminata dalla luce di un laser. Se il raggio laser viene interrotto, suona l'allarme. Il piano degli agenti prevede di tenere in mano un altro laser, e con quello illuminare la cella mentre passano davanti a essa. Essi dispongono di due laser: uno è un laser a rubino che emette luce rossa (694 nm) di alta intensità, l'altro è un laser a GaN che emette luce violetta (405 nm) di bassa intensità, ma sono in disaccordo tra loro su quale sarebbe meglio utilizzare. Determinate (a) quale laser dovrebbero impiegare e (b) l'energia cinetica degli elettroni emessi. La funzione lavoro del litio è 2,93 eV.

1.32 In alcune parti della nostra galassia si possono trovare nubi di gas idrogeno interstellare, caldo e brillante. In alcuni degli atomi di idrogeno, gli elettroni possono essere eccitati fino a livelli quantici con $n = 100$ o più. (a) Calcolate la lunghezza d'onda che si osserverebbe sulla Terra se gli elettroni ricadessero dal livello con $n = 100$ a quello con $n = 2$. (b) In quale serie si troverebbe questa transizione? (c) Alcuni di questi elettroni ad alta energia ricadono a stati intermedi, per esempio $n = 90$. Le lunghezze d'onda di una transizione da uno stato con $n = 100$ a uno con $n = 90$ sarebbero più lunghe o più corte di quelle nella serie di Balmer? Spiegate il vostro ragionamento.

FOCUS 1 Esercizi integrati

1.33 Gli elettroni nelle molecole sono descritti da funzioni d'onda che si estendono su più di un atomo. Si consideri un elettrone descritto da una funzione d'onda che si estende su due atomi di carbonio adiacenti. L'elettrone può muoversi liberamente tra i due atomi. La distanza internucleare C—C è 139 pm.

(a) Utilizzando il modello della particella nella scatola unidimensionale, calcolate l'energia richiesta per promuovere un elettrone dal livello $n = 1$ al livello $n = 2$, assumendo che la lunghezza della scatola coincida con la distanza tra i due atomi di carbonio.

(b) A quale lunghezza d'onda corrisponde tale energia?

(c) Se ciascun atomo di una catena lineare di 10 atomi di carbonio contribuisce con un elettrone, qual è il numero minimo di funzioni d'onda richieste per descrivere tutti gli elettroni?

(d) Ripetete il calcolo fatto in (a) per una catena lineare di 10 atomi di carbonio con la stessa distanza internucleare C—C di 139 pm, ma nella quale la transizione avviene dal livello più elevato completamente riempito a quello immediatamente superiore.

(e) Qual è la lunghezza d'onda della radiazione corrispondente alla transizione del punto (d)?

(f) Un certo composto con una lunga catena di atomi di carbonio richiede una radiazione di 696 nm per promuovere un elettrone dal livello con $n = 6$ a quello con $n = 7$. Quanto è lunga la catena di atomi di carbonio di questa molecola?

1.34 I metodi basati sulla chimica «verde», che fa uso di sostanze non tossiche, stanno sostituendo il cloro elementare utilizzato come sbiancante nell'industria della carta. Il cloro causa problemi poiché è un forte agente ossidante che reagisce con i composti organici formando sottoprodotti tossici come il furano e le diossine.

(a) Scrivete la configurazione elettronica dell'atomo di cloro nel suo stato fondamentale. Quanti elettroni spaiati sono presenti? Scrivete la configurazione elettronica che prevedete abbia lo ione cloruro. La configurazione elettronica dello ione cloruro è identica a quella dell'atomo neutro di quale altro elemento?

(b) Quando un atomo di cloro viene eccitato dal calore o dalla luce, uno dei suoi elettroni di valenza può essere promosso verso un livello energetico superiore. Prevedete la configurazione elettronica più probabile per lo stato eccitato di minima energia dell'atomo di cloro.

(c) Stimate la lunghezza d'onda (in nm) dell'energia che l'elettrone deve assorbire per raggiungere lo stato eccitato descritto in (b). Per fare questa stima applicate l'Equazione 2 del Capitolo 1E utilizzando la carica nucleare effettiva riportata nella Figura 1F.3.

(d) Qual è il valore dell'energia richiesta in (c) espressa in kilojoule per mole e in elettronvolt?

(e) In un normale campione l'abbondanza di ^{37}Cl è pari al 75,77%, mentre il rimanente è costituito dall'isotopo ^{35}Cl. Quale sarebbe la massa molare di un campione di atomi di cloro se l'abbondanza di ^{37}Cl fosse dimezzata rispetto al valore attuale? La massa di un atomo ^{35}Cl è $5{,}807 \times 10^{-23}$ g e quella di un atomo ^{37}Cl è $6{,}139 \times 10^{-23}$ g.

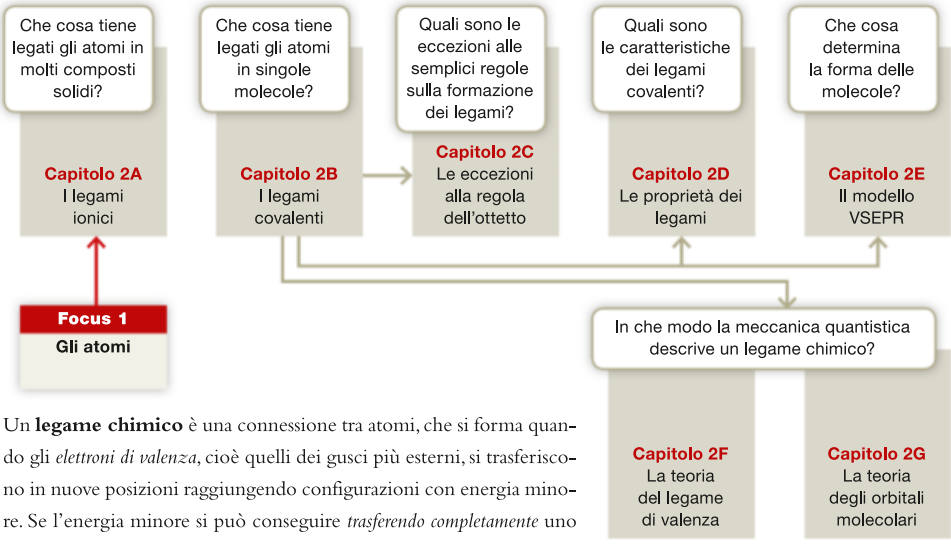
(f) Quali sono i numeri di ossidazione del cloro negli agenti sbiancanti ClO_2 e NaClO?

(g) Quali sono i numeri di ossidazione del cloro negli agenti ossidanti $KClO_3$ e $NaClO_4$?

(h) Scrivete i nomi dei composti riportati in (f) e in (g).

FOCUS 2

Le molecole



Un **legame chimico** è una connessione tra atomi, che si forma quando gli *elettroni di valenza*, cioè quelli dei gusci più esterni, si trasferiscono in nuove posizioni raggiungendo configurazioni con energia minore. Se l'energia minore si può conseguire *trasferendo completamente* uno o più elettroni da un atomo all'altro, si formano ioni e il composto sarà tenuto insieme dall'attrazione elettrostatica tra tali ioni. Questa attrazione, che viene descritta nel Capitolo 2A, è definita **legame ionico**. Spiegheremo gli ioni formati dagli elementi impiegando una semplice regola basata sui *simboli di Lewis*. Nel caso in cui l'energia minore si può conseguire *condividendo* elettroni, gli atomi si congiungeranno tramite un **legame covalente** e si formeranno molecole distinte, come descritto nel Capitolo 2B. Lo schema dei legami nelle molecole viene comunemente espresso utilizzando alcune semplici regole che permettono di disegnare una *struttura di Lewis*.

Tutte le descrizioni della formazione di legami sono modelli. Il Capitolo 2C mostra in che modo si possano migliorare le descrizioni di entrambi i tipi di legami e presenta eccezioni alle semplici regole precedentemente esposte. Il Capitolo 2D fornisce una spiegazione delle proprietà dei legami, per esempio la loro forza e la loro lunghezza, e mostra come i valori ricavati per certe molecole possano essere trasferiti ad altre. Il Capitolo 2E descrive come si possa dedurre la forma tridimensionale di una molecola sulla base di un semplice modello che si fonda sulle interazioni elettrostatiche (coulombiane) tra coppie di elettroni.

Nessuna di queste descrizioni si fonda direttamente sulla teoria quantistica. Le teorie moderne sulla struttura molecolare sono basate sulla natura ondulatoria degli elettroni e i Capitoli 2F e 2G presentano due teorie contrapposte che descrivono la distribuzione degli elettroni in termini di occupazione degli orbitali. Questi modelli introducono un linguaggio che verrà poi utilizzato in tutta la chimica e aiutano a spiegare i modelli più semplici.

CAPITOLO 2A
I legami ionici



● **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** Il legame ionico è uno dei tipi principali di legame tra gli atomi. La comprensione del modo in cui si formano i legami tra ioni permette di prevedere le formule dei composti ionici e di determinare la forza dei legami tra ioni.

● **Che cosa dobbiamo già sapere?** In questo capitolo presupponiamo che si conoscano già la configurazione degli atomi multielettronici (Capitolo 1E), il concetto di energia potenziale e la natura dell'interazione elettrostatica (coulombiana) tra cariche (*Fondamenti* A). Ci devono essere familiari il raggio ionico, l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica degli elementi (Capitolo 1F).

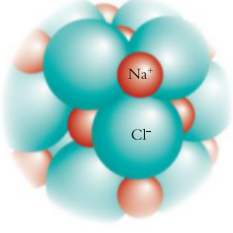


Figura 2A.1 Questo minuscolo frammento di cloruro di sodio è un esempio di solido ionico. Le sfere rosse rappresentano gli ioni sodio, mentre quelle verdi gli ioni cloruro. Un solido ionico è costituito da un insieme ordinato di un'enorme quantità di cationi e di anioni accatastati in modo da fornire l'assetto di minima energia. Lo schema qui illustrato si ripete per tutto il cristallo.
Animazione 2A.1

Il **modello ionico**, la descrizione del legame in termini di ioni, è particolarmente appropriato per descrivere i composti binari formati da un elemento metallico e da uno non metallico. Un **solido ionico** è un assieme di cationi e anioni posizionati gli uni vicino agli altri secondo una disposizione regolare. Nel cloruro di sodio, per esempio, gli ioni sodio si alternano agli ioni cloruro (Figura 2A.1). I solidi ionici sono esempi di **solidi cristallini**, cioè solidi costituiti da atomi, molecole o ioni tenuti insieme secondo una disposizione regolare.

2A.1 Gli ioni formati dagli elementi

Quando l'atomo di un elemento metallico del blocco *s* dà origine a un catione, cede elettroni fino a ridursi al nocciolo di un gas nobile (Figura 2A.2). In generale tale nocciolo possiede la configurazione elettronica esterna ns^2np^6, che chiamiamo **ottetto** di elettroni. Per esempio, un atomo di sodio ([Ne]$3s^1$) perde il suo elettrone $3s$ per formare Na^+, che possiede la stessa configurazione elettronica del neon, [Ne] o $1s^22s^22p^6$. Nelle reazioni chimiche gli ioni Na^+ non possono cedere altri elettroni, perché l'energia di ionizzazione degli elettroni del nocciolo è troppo elevata. Ci sono tre eccezioni alla formazione dell'ottetto, all'inizio della tavola periodica. L'idrogeno cede un unico elettrone, riducendosi al semplice protone. Il litio ([He]$2s^1$) e il berillio ([He]$2s^2$), nel formare gli ioni Li^+ e Be^{2+}, perdono i propri elettroni *s* lasciando un **doppietto** del tipo elio, una coppia di elettroni che hanno la configurazione $1s^2$. Le configurazioni elettroniche di alcuni atomi e dei rispettivi ioni sono riportate nella Tabella 2A.1.

Quando gli atomi dei metalli alla sinistra del blocco *p* nei periodi 2 e 3 cedono i propri elettroni di valenza, formano ioni aventi la configurazione elettronica del gas nobile che li precede. L'alluminio, [Ne]$3s^23p^1$ per esempio, forma Al^{3+}, che ha la stessa configurazione del neon. Tuttavia, quando gli atomi dei metalli del blocco *p* nel periodo 4 e in quelli successivi cedono i propri elettroni *s* e *p*, il risultato è un nocciolo come quello di un gas nobile circondato da un ulteriore sottoguscio completo di elettroni *d*. Per esempio, il gallio

Tabella 2A.1
Le configurazioni elettroniche tipiche di alcuni atomi e degli ioni che essi formano

Atomo	Configurazione	Ione	Configurazione
Li	[He]$2s^1$	Li^+	[He] (= $1s^2$)
Be	[He]$2s^2$	Be^{2+}	[He]
Na	[Ne]$3s^1$	Na^+	[Ne] (= [He]$2s^22p^6$)
Mg	[Ne]$3s^2$	Mg^{2+}	[Ne]
Al	[Ne]$3s^23p^1$	Al^{3+}	[Ne]
N	[He]$2s^22p^3$	N^{3-}	[Ne]
O	[He]$2s^22p^4$	O^{2-}	[Ne]
F	[He]$2s^22p^5$	F^-	[Ne]
S	[Ne]$3s^23p^4$	S^{2-}	[Ar] (= [Ne]$3s^23p^6$)
Cl	[Ne]$3s^23p^5$	Cl^-	[Ar]

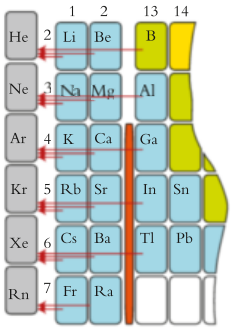


Figura 2A.2 Quando un atomo metallico appartenente a un gruppo principale dà origine a un catione, cede elettroni di valenza s e *p* e acquista la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede. Gli atomi più pesanti dei gruppi 13 e 14 conservano sottogusci interi di elettroni *d*.

dà origine allo ione Ga^{3+}, che ha la configurazione $[Ar]3d^{10}$. Gli elettroni *d* degli atomi del blocco *p* sono strettamente avvinti al nucleo e nella maggior parte dei casi non vengono ceduti.

Molti elementi metallici, come quelli dei blocchi *p* e *d*, hanno atomi in grado di perdere un numero variabile di elettroni e quindi si dice che presentano **valenza variabile**. Come abbiamo visto nel Capitolo 1F, l'effetto della coppia inerte implica che gli elementi riportati nella Figura 1F.15, che è ripetuta qui come Figura 2A.3, possano perdere solo gli elettroni di valenza *p* o tutti gli elettroni di valenza *p* e *s*. Questi elementi e metalli del blocco *d* possono formare composti con diversi numeri di ossidazione: per esempio, lo stagno forma l'ossido di stagno(II), SnO, e l'ossido di stagno(IV), SnO_2. Molti elementi del blocco *d* presentano una valenza variabile anche perdendo un numero diverso di elettroni *d*, dopo che sono stati rimossi i loro elettroni di valenza *s*. Nel blocco *d* gli orbitali *ns* vengono ceduti per primi, seguiti da un numero variabile di elettroni $(n-1)d$. Per esempio, per ottenere lo ione Fe^{2+} vengono rimossi due elettroni $4s$ dall'atomo Fe, che è $[Ar]3d^6 4s^2$, così da ottenere la configurazione $[Ar]3d^6$; se poi viene rimosso un terzo elettrone dal sottoguscio $3d$, si ottiene lo ione Fe^{3+}, con la configurazione $[Ar]3d^5$.

ESEMPIO 2A.1 **Scrivere la configurazione elettronica dei cationi**

I sali di indio(III) sono utilizzati in alcuni integratori alimentari, nonostante siano noti i loro effetti collaterali, perché aumenterebbero la prontezza della memoria, equilibrerebbero gli ormoni e ridurrebbero la necessità di sonno. Tuttavia, i sali di indio(I) sono instabili in acqua e non possono essere impiegati nella dieta. Supponete di lavorare in un laboratorio farmaceutico e di dover distinguere tra le proprietà di questi due ioni. Formulate la configurazione elettronica degli ioni (a) In^+ e (b) In^{3+}.

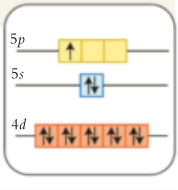
PREVISIONE Poiché In appartiene al gruppo 13, con la configurazione elettronica «generica» $[nocciolo]s^2p^1$, ci si attende la perdita dell'elettrone *p* e poi quella dei due elettroni *s* per dare, rispettivamente, le configurazioni $[nocciolo]s^2$ e [nocciolo].

STRATEGIA Determiniamo la configurazione dell'atomo neutro; allontaniamo per primi gli elettroni degli orbitali *p* del guscio di valenza, poi quelli degli orbitali *s* e infine, se occorre, quelli degli orbitali *d* del guscio immediatamente inferiore, fino a quando il numero degli elettroni tolti non sia eguale alla carica dello ione.

RISOLUZIONE

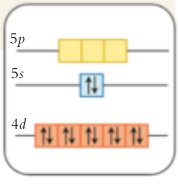
Determiniamo la configurazione dell'atomo neutro.

L'indio appartiene al gruppo 13, periodo 5. La sua configurazione nello stato fondamentale è quindi $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^1$.



(a) Rimuoviamo l'elettrone più esterno (dall'orbitale $5p$).

In^+ è $[Kr]4d^{10}5s^2$



O Le formule di alcuni cationi comuni sono riportate nella Figura C.6 di *Fondamenti C*.

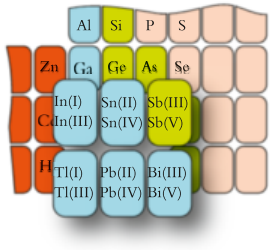
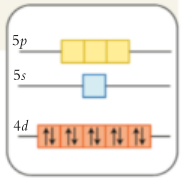


Figura 2A.3 Gli ioni tipici formati dagli elementi pesanti dei gruppi dal 13 al 15 mostrano l'influsso della coppia inerte (la tendenza a formare composti in cui il numero di ossidazione differisce di 2 unità).

(b) Rimuoviamo i due elettroni successivi (dall'orbitale 5*s*).



In^{3+} è $[Kr]4d^{10}$

CONCLUSIONE Come previsto in base alla posizione dell'elemento nella tavola periodica, le due configurazioni hanno l'aspetto [nocciolo]s^2 (come in $[Kr]4d^{10}5s^2$) e [nocciolo] (come in $[Kr]4d^{10}$).

Autoesame 2A.1A Scrivete le configurazioni elettroniche di (a) ione rame(I); (b) ione rame(II).

[*Risposta*: (a) $[Ar]3d^{10}$; (b) $[Ar]3d^9$]

Autoesame 2A.1B Scrivete le configurazioni elettroniche di (a) ione manganese(II); (b) ione piombo (IV).

Esercizi correlati 2A.3-2A.6

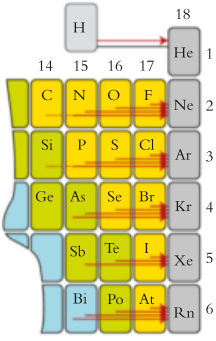
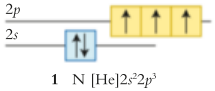


Figura 2A.4 Quando gli atomi dei non metalli acquistano elettroni dando origine agli anioni corrispondenti, si fermano nel momento in cui raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che segue.

O Le formule di alcuni anioni comuni sono riportate nella Figura C.7 in *Fondamenti C*.



1 N $[He]2s^22p^3$



2 N^{3-} $[He]2s^22p^6$

I non metalli cedono raramente elettroni nelle reazioni chimiche, in quanto la loro energia di ionizzazione è troppo elevata. Un non metallo può invece acquistare tanti elettroni quanti ne servono per completare il guscio di valenza e per dar luogo a un anione il cui ottetto corrisponde alla configurazione del gas nobile successivo ($1s^2$ nel caso dello ione idruro, H^-), Figura 2A.4. Quando l'affinità elettronica dell'atomo ha segno positivo, ciò indica che nel processo di acquisizione degli elettroni viene liberata energia; in alcuni casi, tuttavia, l'affinità elettronica è negativa, a indicare che il processo richiede energia (come accade nella formazione di O^{2-} a partire da O). Un atomo di O non accetterà altri elettroni, perché dovrebbe disporli in un guscio di energia superiore e sarebbe necessaria troppa energia. Ne consegue che per scrivere la formula di uno ione monoatomico si debbono aggiungere tanti elettroni quanti ne occorrono per completare il guscio di valenza. Per fare un esempio, l'azoto possiede cinque elettroni di valenza (schema **1**); occorrono dunque altri tre elettroni per conseguire la configurazione del gas nobile più vicino, il neon. Lo ione sarà pertanto N^{3-} (**2**). Si noti che lo ione ha sempre la configurazione elettronica del gas nobile successivo, in questo caso il neon.

Autoesame 2A.2A Prevedete la formula chimica e la configurazione elettronica dello ione fosfuro.

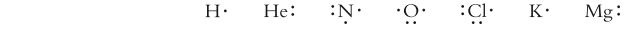
[*Risposta*: P^{3-}, $[Ne]3s^23p^6$]

Autoesame 2A.2B Prevedete la formula chimica e la configurazione elettronica dello ione ioduro.

Per formulare la configurazione elettronica di un catione monoatomico si allontanano gli elettroni più esterni nella sequenza *np*, *ns* e (*n* – 1)*d*; nel caso di un anione monoatomico si aggiungono tanti elettroni fino a raggiungere la configurazione del gas nobile successivo. Il trasferimento degli elettroni conduce alla formazione di un ottetto (o di un doppietto) nel guscio di valenza dell'atomo in esame: i metalli lo conseguono cedendo elettroni, i non metalli acquistandoli.

2A.2 I simboli di Lewis

Molti dei concetti fondamentali del legame chimico furono proposti da G.N. Lewis nei primi anni del ventesimo secolo. Lewis escogitò un modo semplice per tenere traccia degli elettroni di valenza all'atto della formazione degli ioni. Egli rappresentò ogni elettrone di valenza con un puntino e dispose i punti intorno al simbolo dell'elemento. Un solo puntino indica un unico elettrone nell'orbitale, una coppia di puntini due elettroni appaiati nel medesimo orbitale. Alcuni esempi dei **simboli di Lewis** per gli atomi sono:

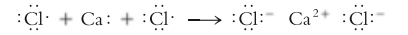


Il simbolo di Lewis per l'azoto, per esempio, rappresenta la configurazione elettronica di valenza $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (vedi schema **1**), con due elettroni appaiati in un orbitale 2*s* e tre elettroni spaiati in altrettanti orbitali 2*p*. Il simbolo di Lewis riassume visivamente la configurazione elettronica del guscio di valenza di un atomo o di uno ione.

Per elaborare la formula di un composto ionico con l'ausilio dei simboli di Lewis:

- si rappresenta il catione togliendo il numero appropriato di puntini dal simbolo del metallo;
- si rappresenta l'anione trasferendo i suddetti puntini sul simbolo del non metallo e completandone il guscio di valenza;
- se necessario si regola il numero degli atomi dei vari tipi per far sì che i puntini rimossi dai simboli degli atomi metallici sia uguale a quello dei puntini aggiunti ai simboli degli atomi non metallici;
- si rappresenta la carica dei vari ioni con un apice, nella maniera ordinaria.

Un esempio semplice è la formula del cloruro di calcio. L'atomo di calcio perde i suoi due elettroni di valenza formando lo ione Ca^{2+}. Poiché ciascun atomo di cloro presenta una sola vacanza, ne servono due per accomodare i due elettroni persi dal calcio:



Il rapporto di due ioni cloruro per ciascuno ione calcio porta alla formula $CaCl_2$. Si noti, tuttavia, che si tratta di una unità formula (*Fondamenti* E). Non esistono molecole di $CaCl_2$. I cristalli di $CaCl_2$ contengono un numero enorme di questi ioni disposti nelle tre dimensioni.

Autoesame 2A.3A Rappresentate l'unità formula del nitruro di litio utilizzando i simboli di Lewis.

[*Risposta*: $Li^+\ Li^+\ :\ddot{N}:^{3-}\ Li^+$]

Autoesame 2A.3B Rappresentate l'unità formula del bromuro di magnesio utilizzando i simboli di Lewis.

Le formule dei composti costituiti da ioni monoatomici degli elementi dei gruppi principali si possono rappresentare supponendo che i cationi si siano formati mediante cessione di elettroni di valenza dell'atomo originario, e gli anioni mediante l'acquisto di tali elettroni, fino a conseguire un ottetto esterno (un doppietto nel caso di H, Li e Be).

2A.3 Aspetti energetici della formazione dei legami ionici

Cerchiamo di capire perché l'energia di un cristallo di cloruro di sodio, un composto ionico, sia minore di quella di un insieme di atomi di sodio e di cloro separati. Possiamo impiegare una strategia di cui spesso si avvalgono i chimici: analizzare un processo complesso suddividendolo in fasi più semplici, spesso soltanto ipotetiche (cioè trasformazioni che non avvengono effettivamente in natura). In questo caso immaginiamo che la formazione del cristallo abbia luogo in tre fasi ipotetiche:

1. gli atomi di sodio gassosi cedono elettroni;
2. gli elettroni si legano agli atomi di cloro gassosi;
3. i cationi e gli anioni gassosi che ne risultano si aggregano per formare un cristallo solido.

Il sodio appartiene al gruppo 1 della tavola periodica e ci si aspetta che formi uno ione di carica +1. Tuttavia l'elettrone di valenza è legato fortemente al suo atomo dalla carica nucleare effettiva, quindi non può semplicemente allontanarsi: in effetti l'energia di ionizzazione del sodio ammonta a 494 $kJ \cdot mol^{-1}$ (vedi Figura 1F.8), per cui è necessario fornire tale quantità di energia per formare i cationi mediante il processo:

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-(g) \quad \text{energia richiesta} = 494\ kJ \cdot mol^{-1}$$

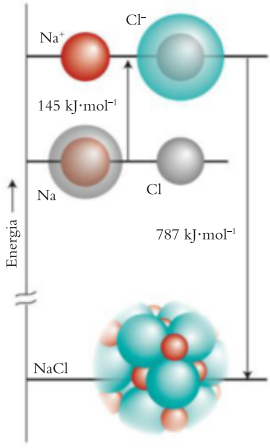


Figura 2A.5 Per produrre cationi e anioni a partire da atomi neutri occorre un'energia considerevole: si deve fornire l'energia di ionizzazione del metallo, che si recupera solamente in parte dall'affinità elettronica del non metallo. L'abbassamento complessivo dell'energia che consente al solido ionico di esistere ha origine dalla forte attrazione tra cationi e anioni che si verifica nel solido. Questo diagramma non mostra come avviene la reazione chimica tra Na(s) e Cl_2(g), ma illustra semplicemente le energie degli atomi di Na(g) e di Cl(g) rispetto all'energia di NaCl(s).

O Un'affinità elettronica positiva corrisponde alla liberazione di energia quando un elettrone si lega a un atomo neutro o a uno ione in fase gassosa (Capitolo 1F).

L'affinità elettronica degli atomi del cloro è +349 kJ·mol^{-1} (vedi Figura 1F.12), dunque sappiamo che, nel momento in cui gli elettroni si congiungono con gli atomi di cloro formando i corrispondenti anioni, *si liberano* 349 kJ·mol^{-1}:

$$Cl\,(g) + e^-\,(g) \longrightarrow Cl^-\,(g) \quad \text{energia liberata} = 349\ kJ\cdot\cdot mol^{-1}$$

A questo punto la variazione netta di energia (energia necessaria – energia liberata) è (494 – 349) kJ·mol^{-1} = +145 kJ·mol^{-1}, e si tratta di un *aumento* di energia: un gas costituito da ioni separati Na^+ e Cl^- ha un'energia superiore rispetto a un gas di atomi Na e Cl neutri.

Consideriamo ora che cosa succede quando gli ioni gassosi Na^+ e Cl^- si aggregano per formare un solido cristallino. La differenza di energia esistente tra gli ioni di un composto separati gli uni dagli altri in forma di gas e i medesimi ioni aggregati in un solido è chiamata **energia reticolare**; essa in genere ha un valore molto elevato e viene liberata quando si forma il solido:

$$Na^+(g) + Cl^-\,(g) \longrightarrow NaCl(s) \quad \text{energia liberata} = 787\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Ne consegue che la variazione netta di energia nel processo complessivo Na(g) + Cl (g) ⟶ NaCl(s) è (145 – 787) kJ·mol^{-1} = –642 kJ·mol^{-1} (Figura 2A.5): una notevole *diminuzione* di energia. La conclusione è che il solido costituito dagli ioni Na^+ e Cl^- ha energia minore dell'insieme degli atomi Na e Cl separati.

Riassumendo, vi è un netto decremento dell'energia rispetto agli atomi separati, a condizione che l'attrazione risultante tra gli ioni sia maggiore dell'energia necessaria a produrre gli ioni stessi. In pratica, la quota maggiore del fabbisogno energetico coincide con l'energia di ionizzazione dell'elemento che formerà il catione. Benché parte di questa energia possa essere recuperata dall'affinità elettronica del non metallo nell'atto in cui si trasforma in anione, in alcuni casi anche quest'ultimo processo richiede energia, che deve essere recuperata dalle interazioni elettrostatiche tra ioni. Di regola, *solo gli elementi metallici hanno energia di ionizzazione sufficientemente bassa da rendere energeticamente fattibile la formazione dei legami ionici.*

La diminuzione di energia che accompagna la formazione di legami ionici proviene in larga misura dall'attrazione elettrostatica tra gli ioni di carica contraria.

2A.4 Le interazioni tra ioni

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che il contributo principale alla formazione dei legami ionici è dato dalla forza dell'interazione che si esercita tra gli ioni nel solido: tale interazione deve essere sufficientemente forte da superare il costo energetico necessario per formare gli ioni. Tuttavia, un aspetto particolarmente importante da notare è che in un solido ionico i legami ionici non

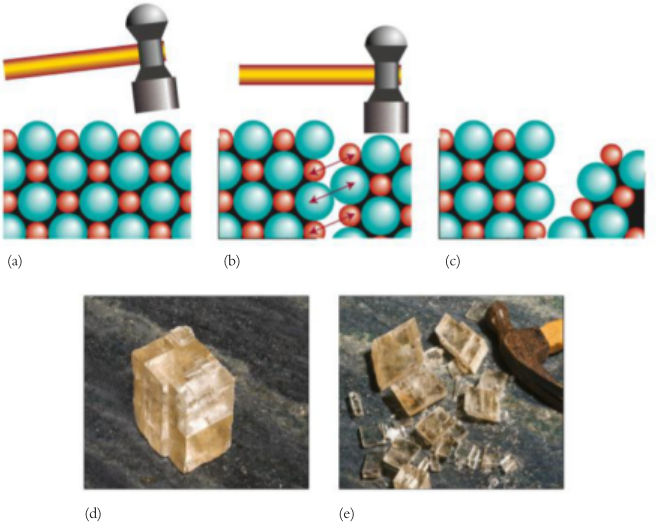


Figura 2A.6 Questa successione di immagini chiarisce perché i solidi ionici sono fragili. (a) Il solido originario è costituito da un insieme ordinato di cationi e di anioni. (b) Un colpo di martello sposta gli ioni in posizioni che vedono i cationi vicini ad altri cationi e gli anioni vicini ad altri anioni; questa vicinanza tra cariche omologhe genera intense forze repulsive (frecce a due punte). (c) In conseguenza di queste forze repulsive il solido si frammenta. (d) Le facce lisce di questo cristallo di calcite riflettono la disposizione regolare degli ioni calcio e carbonato. (e) Il colpo di martello ha frantumato il cristallo, lasciando superfici piane regolari costituite da piani di ioni. [Parte (d) ed (e) © 2009 Paul Silverman–Fundamental Photographs.]

coinvolgono specifiche coppie di ioni: *tutti* i cationi interagiscono in misura più o meno marcata con *tutti* gli anioni, *tutti* i cationi si respingono reciprocamente e lo stesso avviene per *tutti* gli anioni. Un legame ionico è una caratteristica «globale» dell'intero cristallo, un netto abbassamento dell'energia del cristallo nel suo insieme rispetto all'energia degli atomi neutri separati.

La forte attrazione elettrostatica tra ioni di carica contraria rende conto delle tipiche proprietà dei solidi ionici, quali l'elevato punto di fusione e la fragilità. Affinché gli ioni siano in grado di scorrere gli uni sugli altri e il solido fonda dando luogo a un liquido sono necessarie temperature elevate. Se si colpisce con un martello un solido ionico, gli ioni della stessa carica vengono a contatto tra loro e si respingono; le repulsioni risultanti mandano il solido in frantumi (**Figura 2A.6**).

Il nostro punto di partenza per la comprensione delle interazioni ioniche in un solido sarà l'espressione dell'energia potenziale elettrostatica tra due ioni separati (*Fondamenti* A):

$$E_{p,12} = \frac{\overbrace{(z_1 e)}^{\substack{\text{carica}\\ \text{dello}\\ \text{ione 1}}} \times \overbrace{(z_2 e)}^{\substack{\text{carica}\\ \text{dello}\\ \text{ione 2}}}}{4\pi\varepsilon_0 \underbrace{r_{12}}_{\substack{\text{distanza}\\ \text{di separazione}}}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \qquad (\mathbf{1})$$

In tale espressione e rappresenta la carica fondamentale, il valore assoluto della carica di un elettrone, z_1 e z_2 sono i numeri di carica dei due ioni, r_{12} è la distanza tra i centri degli ioni, mentre ε_0 («epsilon zero») è la permettività nel vuoto (il valore di questa costante fondamentale è riportato alla fine del volume).

È utile sapere che... il numero di carica, z, è positivo per i cationi e negativo per gli anioni mentre la carica di uno ione è ze; tuttavia, i chimici quasi sempre si riferiscono a z come alla carica e parlano di una carica +1, −1 e così via.

Ogni ione di un solido sperimenta l'attrazione elettrostatica esercitata da tutti gli altri ioni di carica contraria e la repulsione dovuta a tutti quelli di carica omologa. L'energia potenziale totale corrisponde alla somma di tutti questi contributi. Ciascun catione è circondato da anioni, e l'attrazione tra cariche contrarie genera un grande contributo negativo (che abbassa l'energia). Al di là dei vicini più prossimi vi sono cationi che concorrono con un termine po-

sitivo (repulsivo, che innalza l'energia) all'energia potenziale totale del catione centrale. Un ulteriore contributo negativo è dovuto agli anioni collocati oltre i suddetti cationi, un ulteriore contributo positivo è quello dovuto ai cationi collocati oltre ancora, e così via fino al margine del solido. Queste repulsioni e attrazioni diventano progressivamente più deboli con l'aumentare della distanza dallo ione centrale, ma poiché gli ioni più vicini a un altro di segno opposto sono soggetti a una forte attrazione, il risultato netto di tutti questi contributi è un abbassamento dell'energia. Applicando l'espressione dell'energia potenziale elettrostatica (Equazione 1) si può determinare di quanto si abbassa l'energia.

COME SI FA?

Consideriamo un semplice modello unidimensionale costituito da un allineamento di cationi e anioni, che si alternano a uguale distanza, con d a indicare appunto la distanza tra i loro centri, pari alla somma dei raggi ionici (Figura 2A.7)

Se i numeri di carica degli ioni hanno lo stesso valore assoluto (per esempio, +1 e −1, oppure +2 e −2), allora $z_1 = +z$ e $z_2 = -z$, perciò $z_1 z_2 = -z^2$. L'energia potenziale dello ione centrale si calcola sommando tutti i termini dell'energia potenziale elettrostatica, negativi quelli che rappresentano le attrazioni tra ioni con carica di segno opposto, positivi quelli che rappresentano le repulsioni tra ioni con carica dello stesso segno. Nel caso dell'interazione tra ioni allineati alla destra dello ione centrale l'energia potenziale totale dello ione centrale è

$$E_p = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \times \left(\overbrace{-\frac{z^2}{d}}^{\text{attrazione}} \overbrace{+\frac{z^2}{2d}}^{\text{repulsione}} \overbrace{-\frac{z^2}{3d}}^{\text{attrazione}} \overbrace{+\frac{z^2}{4d}}^{\text{repulsione}} - \cdots \right)$$

$$= -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots\right) = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \times \ln 2$$

Nell'ultimo passaggio si è applicata la relazione $1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \cdots = \ln 2$. Ora si moltiplica E_p per 2, ottenendo l'energia totale dovuta alle interazioni sui due lati dello ione centrale, e poi per la costante di Avogadro, N_A, ricavando l'energia potenziale totale per mole di un tipo di ioni (per esempio, quella dei cationi). Il risultato è

$$E_p(\text{cationi}) = -2 \ln 2 \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

La stessa espressione si applica all'energia molare degli anioni presenti nel reticolo:

$$E_p(\text{anioni}) = -2 \ln 2 \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

Per ottenere l'energia potenziale complessiva, tuttavia, non si possono semplicemente sommare le due espressioni poiché ciò porterebbe a conteggiare ciascuna interazione due volte (il primo ione con il secondo, e poi di nuovo il secondo con il primo, e così via). Ne consegue che l'energia complessiva per mole di coppie di ioni è data dalla semisomma delle due espressioni, vale a dire

$$E_p = \tfrac{1}{2}\{E_p(\text{cationi}) + E_p(\text{anioni})\} = -2 \ln 2 \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

dove $d = r_{\text{catione}} + r_{\text{anione}}$ esprime la distanza tra i centri di due ioni adiacenti.

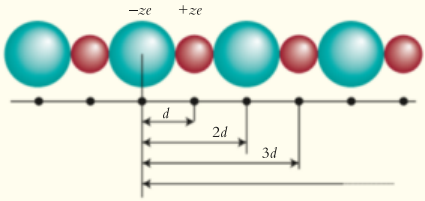


Figura 2A.7 La disposizione alla quale si ricorre per calcolare l'energia potenziale di uno ione in un allineamento nel quale si alternano cationi (sfere rosse) e anioni (sfere verde acqua). Concentriamo l'attenzione su un solo ione, quello «centrale» contrassegnato dal segmento verticale più lungo.

Abbiamo dimostrato che l'energia potenziale molare di un cristallo unidimensionale nel quale cationi e anioni – di carica uguale ma con segno opposto – si alternano in una disposizione lineare assume la forma

$$E_p = -A \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \qquad (2)$$

con $A = 2 \ln 2$ (ossia 1,386) per questo sistema modello.

Che cosa ci dice questa equazione? Poiché l'energia potenziale è negativa, si registra un abbassamento complessivo dell'energia; ciò significa che l'attrazione tra cariche opposte supera la repulsione tra cariche omologhe. L'energia potenziale è fortemente negativa quando la carica degli ioni è elevata (grandi valori di z) e la separazione tra loro è esigua (piccoli valori di d), situazione che si verifica quando gli stessi ioni sono di dimensioni modeste.

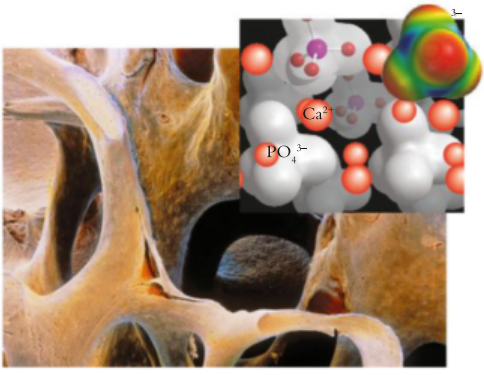


Figura 2A.8 Micrografia di un osso, che deve la sua rigidità al fosfato di calcio. In sovrapposizione è mostrata parte della struttura cristallina del fosfato di calcio. Gli ioni fosfato sono poliatomici, ma, come mostra l'inserto, sono pressoché sferici e si assestano nella struttura dei cristalli in modo piuttosto simile a quello degli ioni monoatomici di carica –3. (Prof. Móttan/Science Source.)

Il calcolo che ci ha condotti all'Equazione 2 si può estendere a disposizioni tridimensionali più realistiche di ioni di carica differente. Il risultato si presenta nella stessa forma, ma con valori differenti di A e con $|z_1 z_2|$ (cioè il valore assoluto di $z_1 z_2$, il suo valore senza il segno negativo) in luogo di z^2. Il fattore A è una costante numerica positiva detta **costante di Madelung**, il cui valore dipende da come sono disposti gli ioni gli uni rispetto agli altri. In tutti i casi l'abbassamento di energia che accompagna la formazione di un solido ionico è maggiore quando sono coinvolti ioni piccoli fortemente carichi. Per fare un esempio, nell'ossido di magnesio, MgO, si verifica una forte interazione tra ioni Mg^{2+} e O^{2-}, in quanto la loro carica è alta e il loro raggio piccolo (e quindi i loro centri sono molto ravvicinati). Questa forte interazione è una delle ragioni per cui l'ossido di magnesio sopravvive alle alte temperature, tanto da poter essere adoperato per rivestire le fornaci. È un esempio di materiale «refrattario», cioè capace di tollerare temperature elevate. Ora vi sarà chiaro anche perché la Natura ha adottato per il nostro scheletro un solido ionico come il fosfato di calcio: gli ioni Ca^{2+}, piccoli e con doppia carica positiva, e gli ioni PO_4^{3-}, con carica negativa triplice, si attraggono con grande forza e si aggregano strettamente a formare un solido rigido e insolubile (Figura 2A.8).

Autoesame 2A.4A I solidi ionici CaO e KCl cristallizzano in strutture dello stesso tipo. In quale composto le interazioni tra ioni sono più forti e a quali fattori è dovuta tale differenza?

[*Risposta*: CaO, cariche maggiori, raggi minori]

Autoesame 2A.4B I solidi ionici KBr e KCl cristallizzano in strutture dello stesso tipo. In quale composto le interazioni tra ioni sono più forti?

L'energia potenziale dell'Equazione 2 diventa progressivamente più negativa (cioè, l'interazione favorevole tra ioni si rafforza) man mano che diminuisce la distanza d. Tuttavia, l'insieme degli ioni non si restringe a un punto, perché appena gli ioni vicini vengono a contatto acquistano importanza gli effetti repulsivi tra essi, e l'energia risale rapidamente. Per tener conto degli effetti repulsivi tra particelle vicine del solido ionico si suppone in genere che il contributo repulsivo all'energia potenziale aumenti esponenzialmente al diminuire della distanza e abbia quindi la forma $E_p^\star \propto e^{-d/d^\star}$, dove $d^\star$ indica una costante che si assume comunemente uguale a 34,5 pm. L'energia potenziale totale è la somma di E_p e di $E_p^\star$, e passa per un minimo quando gli ioni si avvicinano gli uni agli altri, ma risale bruscamente quando essi sono molto vicini (Figura 2A.9).

Di regola i solidi ionici presentano punti di fusione elevati e sono fragili. L'energia reticolare di un solido ionico è grande quando gli ioni sono piccoli e la loro carica è elevata.

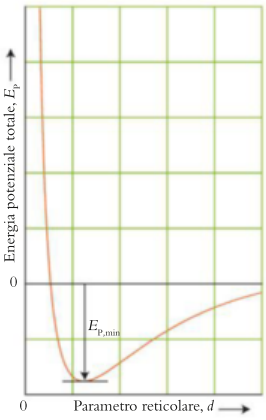


Figura 2A.9 L'energia potenziale di interazione tra due ioni vicini in un solido ionico, che tiene conto dell'interazione elettrostatica tra gli ioni e dell'aumento della loro repulsione quando essi vengono in contatto.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che nel legame ionico gli elettroni sono trasferiti da un atomo a un altro e che gli schemi di formazione dei legami ionici sono rappresentati con unità formula basate sui simboli di Lewis. Avete visto inoltre che l'energia del reticolo ionico è tanto maggiore quanto più elevata è la carica dello ione e quanto più esso è piccolo.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Formulare la configurazione elettronica degli ioni (Esempio 2A.1 e Autoesame 2A.2).
- ☐ **2.** Spiegare la formazione degli ioni sulla base dell'energia di ionizzazione, dell'affinità elettronica e dell'energia reticolare (Paragrafo 2A.3).
- ☐ **3.** Prevedere la formula chimica di un composto ionico e rappresentare la sua unità formula impiegando i simboli di Lewis (Autoesame 2A.3).
- ☐ **4.** Giustificare l'origine e la grandezza dell'energia reticolare (Paragrafo 2A.4).

CAPITOLO 2A Esercizi

2A.1 Indicate il numero degli elettroni di valenza (compresi gli elettroni *d*) per ognuno degli elementi seguenti: (a) Sb; (b) Si; (c) Mn; (d) B.

2A.2 Indicate il numero degli elettroni di valenza (compresi gli elettroni *d*) per ognuno degli elementi seguenti: (a) V; (b) Fe; (c) Cd; (d) I.

2A.3 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale attesa per ciascuno degli ioni seguenti: (a) S^{2-}; (b) As^{3+}; (c) Ru^{3+}; (d) Ge^{2+}.

2A.4 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale attesa per ciascuno degli ioni seguenti: (a) V^{4+}; (b) Fe^{3+}; (c) Cd^{2+}; (d) I^-.

2A.5 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale attesa per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Cu^+; (b) Bi^{3+}; (c) Ga^{3+}; (d) Tl^{3+}.

2A.6 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale attesa per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Zr^{4+}; (b) Os^{3+}; (c) Cs^+; (d) P^{3-}.

2A.7 Le specie seguenti possiedono lo stesso numero di elettroni: Cd, In^+, Sn^{2+}. (a) Formulate per ciascuna specie la configurazione elettronica. Le configurazioni sono uguali o differenti? Spiegate. (b) Quanti elettroni spaiati, se ve ne sono, sono presenti in ciascuna specie? (c) Quale atomo neutro, se ne esiste uno, possiede la stessa configurazione elettronica di In^{3+}?

2A.8 Le specie seguenti possiedono lo stesso numero di elettroni: Ca, Ti^{2+} e V^{3+}. (a) Formulate per ciascuna specie la configurazione elettronica. Le configurazioni sono uguali o differenti? Spiegate. (b) Quanti elettroni spaiati, se ve ne sono, sono presenti in ciascuna specie? (c) Quale atomo neutro, se ne esiste uno, possiede la stessa configurazione elettronica di Ti^{3+}?

2A.9 Quali ioni M^{2+} (dove M indica un metallo) dovrebbero prevedibilmente mostrare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Ar]3d^7$; (b) $[Ar]3d^6$; (c) $[Kr]4d^4$; (d) $[Kr]4d^3$.

2A.10 Quali ioni E^{3+} (dove E indica un elemento) dovrebbero prevedibilmente mostrare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Xe]4f^{14}5d^8$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^5$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^2$.

2A.11 Quali ioni M^{3+} (dove M indica un metallo) dovrebbero prevedibilmente mostrare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Ar]3d^6$; (b) $[Ar]3d^5$; (c) $[Kr]4d^5$; (d) $[Kr]4d^3$.

2A.12 Quali ioni M^{2+} (dove M indica un metallo) dovrebbero prevedibilmente mostrare le seguenti configurazioni elettroniche dello stato fondamentale? (a) $[Ar]3d^4$; (b) $[Kr]4d^9$; (c) $[Ar]3d^{10}$; (d) $[Xe]4f^{14}5d^{10}5s^2$.

2A.13 Indicate, per ognuno dei seguenti atomi considerati nello stato fondamentale, il tipo di orbitale (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, ecc.) dal quale sarà necessario allontanare un elettrone per formare gli ioni +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

2A.14 Indicate, per ognuno dei seguenti ioni considerati nello stato fondamentale, il tipo di orbitale (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, ecc.) dal quale sarà necessario rimuovere un elettrone per formare gli ioni di carica positiva maggiore di una unità: (a) Mo^{3+}; (b) P^{3-}; (c) Bi^{2+}; (d) Mn^+.

2A.15 Indicate la carica più probabile degli ioni derivanti da ognuno degli elementi che seguono: (a) S; (b) Te; (c) Rb; (d) Ga; (e) Cd.

2A.16 Indicate la carica più probabile degli ioni derivanti da ognuno degli elementi che seguono: (a) Cs; (b) O; (c) Ca; (d) N; (e) I.

2A.17 Prevedete il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno degli ioni indicati: (a) Mn^{4+}; (b) Rh^{3+}; (c) Co^{3+}; (d) P^{3+}.

2A.18 Prevedete il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno degli ioni indicati: (a) In^+; (b) Tc^{2+}; (c) Ta^{2+}; (d) Re^+.

2A.19 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale e il numero degli elettroni spaiati prevedibili per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Sb^{3+}; (b) Sn^{4+}; (c) W^{2+}; (d) Br^-; (e) Ni^{2+}.

2A.20 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale e il numero degli elettroni spaiati prevedibili per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Sc^{3+}; (b) Co^{2+}; (c) Sr^{2+}; (d) Se^{2-}.

2A.21 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale e il numero degli elettroni spaiati prevedibili per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Ca^{2+}; (b) In^+; (c) Te^{2-}; (d) Ag^+.

2A.22 Indicate la configurazione elettronica dello stato fondamentale e il numero degli elettroni spaiati prevedibili per ciascuno degli ioni seguenti: (a) Fe^{3+}; (b) Bi^{3+}; (c) Si^{4+}; (d) I^-.

2A.23 Basandovi sulla carica prevista per gli ioni monoatomici, indicate la formula chimica di ognuno dei composti seguenti: (a) arseniuro di magnesio; (b) solfuro di indio(III); (c) idruro di alluminio; (d) tellururo di idrogeno; (e) fluoruro di bismuto(III).

2A.24 Basandovi sulla carica prevista per gli ioni monoatomici, indicate la formula chimica di ognuno dei composti seguenti: (a) tellururo di manganese(II); (b) arseniuro di bario; (c) nitruro di silicio; (d) bismuturo di litio; (e) cloruro di zirconio(IV).

2A.25 Basandovi sulla carica prevista per gli ioni monoatomici, indicate la formula chimica di ognuno dei composti seguenti usando i simboli di Lewis: (a) cloruro di tallio(III); (b) solfuro di alluminio; (c) ossido di bario.

2A.26 Basandovi sulla carica prevista per gli ioni monoatomici, indicate la formula chimica di ognuno dei composti seguenti usando i simboli di Lewis: (a) ioduro di stronzio; (b) fosfuro di potassio; (c) nitruro di magnesio.

2A.27 In base ai dati dell'Appendice 2D individuate quale tra le seguenti coppie di ioni dovrebbe manifestare la maggiore attrazione elettrostatica in un composto solido: (a) K^+, O^{2-}; (b) Ga^{3+}, O^{2-}; (c) Ca^{2+}, O^{2-}.

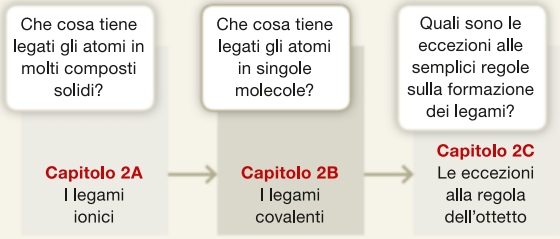
2A.28 In base ai dati dell'Appendice 2D individuate quale tra le seguenti coppie di ioni dovrebbe manifestare la maggiore attrazione elettrostatica in un composto solido: (a) Mg^{2+}, S^{2-}; (b) Mg^{2+}, Se^{2-}; (c) Mg^{2+}, O^{2-}.

2A.29 Spiegate perché l'energia reticolare del cloruro di litio (861 $kJ \cdot mol^{-1}$) è maggiore di quella del cloruro di rubidio (695 $kJ \cdot mol^{-1}$), dato che nel reticolo cristallino presentano assetto simile degli ioni. Vedi Appendice 2D.

2A.30 Spiegate perché l'energia reticolare del bromuro d'argento (903 $kJ \cdot mol^{-1}$) è maggiore di quella dello ioduro d'argento (887 $kJ \cdot mol^{-1}$), dato che nel reticolo cristallino presentano assetto simile degli ioni. Vedi Appendice 2D.

CAPITOLO **2B**

I legami covalenti



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Il legame covalente è un tipo fondamentale di legame. Si tratta di un concetto alla base di tutta la chimica ed è essenziale padroneggiarlo se si vogliono comprendere le proprietà e le reazioni della materia.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo presupponiamo che si conoscano già le configurazioni degli atomi multielettronici (Capitolo 1F). Sarà anche utile avere dimestichezza con i diversi tipi di composti, con la loro nomenclatura (*Fondamenti* C e D) e con i numeri di ossidazione (*Fondamenti* K).

La natura dei legami tra gli atomi dei non metalli, che hanno energie di ionizzazione troppo alte perché sia possibile un legame ionico (Capitolo 2A), fu un vero e proprio rompicapo per gli scienziati fino al 1916, quando G.N. Lewis propose la sua spiegazione.

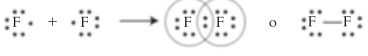
Con un'intuizione brillante, e ben prima che si conoscessero la meccanica quantistica o gli orbitali, Lewis propose che il **legame covalente** sia una coppia di elettroni condivisa tra due atomi (**1**). Una coppia di elettroni condivisa è indicata da un trattino (—). Per esempio, la molecola di idrogeno originata quando due atomi H· condividono una coppia di elettroni (H : H) è rappresentata con il simbolo H—H. La **valenza** di un elemento è il numero di legami che il suo atomo può formare condividendo coppie di elettroni: per esempio, l'idrogeno ha valenza 1.

2B.1 Le strutture di Lewis

Lewis considerava un legame covalente come il risultato della condivisione di una coppia di elettroni. Egli osservò che gli atomi condividono elettroni fino a conseguire la configurazione tipo gas nobile, un principio che chiamò **regola dell'ottetto**:

> Nella formazione di un legame covalente gli atomi tendono il più possibile a completare il proprio ottetto condividendo coppie di elettroni.

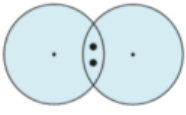
Per esempio, l'atomo di fluoro possiede sette elettroni di valenza e può raggiungere l'ottetto condividendo un elettrone messo a disposizione da un altro atomo, che può essere un secondo atomo di fluoro.



I cerchi che abbiamo tracciato intorno a ciascun atomo di F mostrano come ciascuno di essi ottenga l'ottetto condividendo una coppia di elettroni. La valenza del fluoro è dunque **1**, come quella dell'idrogeno. L'atomo di idrogeno, come sempre, costituisce un'anomalia: tende a completare un doppietto anziché un ottetto.

Oltre a una coppia di elettroni di legame (o «elettroni leganti», la molecola di fluoro ha anche tre «coppie solitarie» di elettroni su ciascun atomo: una **coppia solitaria**[1] di elettroni è una coppia di elettroni di valenza che non prendono parte a legami. Le coppie solitarie di ciascuno degli atomi F legati si respingono a vicenda, e tale repulsione è quasi sufficiente a compensare le attrazioni favorevoli della coppia legante che tiene uniti gli atomi. È questa una delle ragioni per cui il gas fluoro è così reattivo: gli atomi sono congiunti solo debolmente a costituire la molecola F_2. Tra le molecole biatomiche comuni solo H_2 è priva di coppie solitarie.

Lewis propose non solo un modo per mostrare le configurazioni elettroniche di valenza degli atomi (Capitolo 2A), ma anche una maniera per visualizzare la disposizione delle coppie di elettroni condivise e solitarie nelle moleco-



1 Coppia elettronica condivisa

1. Secondo le più recenti raccomandazioni IUPAC, al posto del termine «coppia solitaria» sarebbe preferibile usare «coppia di non legame» o «coppia non legante». [N.d.T.]

le. La **struttura di Lewis** di una molecola rappresenta gli atomi mediante i rispettivi simboli chimici, i legami covalenti mediante trattini e le coppie solitarie mediante coppie di puntini. La struttura di Lewis per HF, per esempio, è H—F:. Una struttura di Lewis non raffigura, in generale, la forma tridimensionale di una molecola, ma mostra semplicemente in che modo gli atomi sono legati tra loro e se hanno coppie solitarie. Tuttavia, le strutture di Lewis sono di grande aiuto nel comprendere le proprietà delle molecole, tra cui la loro forma e la loro reattività.

Talvolta è necessario rappresentare una struttura di Lewis al termine di una proposizione; attenzione a distinguere i puntini che indicano gli elettroni dal punto fermo al termine della frase o dai due punti!

Autoesame 2B.1A Formulate la struttura di Lewis del composto interalogenico monofluoruro di cloro, ClF, e indicate quante coppie solitarie possiede nel composto ciascuno degli atomi.

[*Risposta*: :Cl—F:; tre su ciascun atomo]

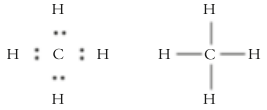
Autoesame 2B.1B Formulate la struttura di Lewis del composto HBr e indicate quante coppie solitarie possiede nel composto ciascuno degli atomi.

Per mostrare come si scrivono le strutture di Lewis delle molecole poliatomiche, prendiamo in considerazione il metano, CH_4.

- Contiamo, innanzitutto, gli elettroni di valenza presenti in tutti gli atomi costituenti. Nel caso del metano i simboli di Lewis degli atomi sono

  $$\dot{C}: \quad H\cdot \quad H\cdot \quad H\cdot \quad H\cdot$$

  per cui sono presenti otto elettroni di valenza.
- Disponiamo i punti che rappresentano gli elettroni in maniera da assegnare a C l'ottetto e a ciascun H un doppietto, facendo condividere coppie di elettroni tra gli atomi.
- Rappresentiamo l'assetto illustrato a sinistra in (**2**). La struttura di Lewis del metano è poi raffigurata come appare sulla destra.



2 Metano, CH_4

Essendo il carbonio congiunto con altri atomi da quattro legami, diremo che esso è *tetravalente*: la sua valenza è 4.

In molti casi gli atomi adiacenti raggiungono i loro ottetti condividendo più di una coppia di elettroni. Nel caso vi sia un'unica coppia di elettroni condivisa parliamo di **legame singolo**. Nel caso di due coppie di elettroni condivise tra due atomi parliamo di **doppio legame**, nel caso di tre coppie condivise di **triplo legame**. Nella struttura di Lewis il doppio legame, come in C::O, si scrive C═O e, analogamente, il triplo legame, come in C:::C, si rappresenta C≡C. Nell'insieme, i doppi e i tripli legami sono detti **legami multipli**.

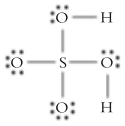
L'**ordine di legame** è il numero dei legami che congiungono gli atomi di una determinata coppia; in H_2 esso è 1, nel gruppo C═O è 2; nel caso di C≡C, in una molecola come l'etino, C_2H_2, l'ordine di legame è 3.

La procedura generale per formulare la struttura di Lewis di una qualsiasi molecola o di un qualsiasi ione è mostrata nell'inserto «In pratica…» 2B.1. In ogni caso, è necessario sapere quali atomi si legano gli uni agli altri nella molecola. Un atomo «terminale» si trova congiunto con un solo altro atomo, come accade, per esempio, a un atomo H nel metano. Fatta eccezione per gli insoliti composti che vanno sotto il nome di borani (vedi Capitolo 8E), l'idrogeno è sempre un atomo terminale. Un atomo «centrale» è legato perlomeno ad altri due atomi. Due esempi sono l'atomo O nella molecola dell'acqua, HOH, e l'atomo C nel metano. Spesso la disposizione degli atomi in una molecola e l'identità dell'atomo centrale si conoscono in anticipo (per esempio, è facile ricordare la disposizione degli atomi CH_4, NH_3 e H_2O). Qualora sussistano dubbi, una buona regola empirica per molecole diverse dai composti dell'idrogeno consiste nello *scegliere come atomo centrale quello dotato dell'energia di ionizzazione più bassa*. Questo assetto conduce spesso alla minima energia, dato che l'atomo che occupa la posizione centrale condivide più elettroni di quelli che occupano posizioni terminali. Gli atomi la cui energia di ionizzazione è più elevata sono più riluttanti a condividere e più inclini a mantenere i propri elettroni sotto forma di coppie solitarie.

Una maniera alternativa, più comune, di esprimere questa regola è dire che l'atomo centrale è solitamente l'elemento con l'elettronegatività più bassa (Capitolo 2D).

Un'ulteriore regola empirica per prevedere la struttura di una molecola consiste nel *disporre gli atomi simmetricamente intorno all'atomo centrale*. Per esempio, SO_2

Le cariche formali degli atomi in una molecola possono aiutare a decidere tra strutture alternative (Paragrafo 2B.3).

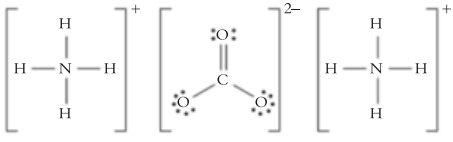


3

Si osservi che la struttura di Lewis non viene sempre mostrata per intero: a volte è più conveniente raffigurare una struttura in cui sono visualizzati solo gli elettroni che interessano, allo scopo di evidenziare un preciso aspetto legato a una struttura o a una reazione.

sarà OSO e non SOO. Un'eccezione alla regola, tra le molecole comuni, è il monossido di diazoto, N_2O (ossido nitroso), che vede i propri atomi disposti in modo asimmetrico, NNO. Un altro criterio da seguire per scrivere la disposizione corretta degli atomi è che spesso, nelle formule chimiche semplici, si scrive l'atomo centrale per primo, facendo seguire gli atomi a esso legati. Per esempio, nel composto di formula chimica OF_2 la disposizione effettiva degli atomi è FOF e non OFF; in SF_6 l'atomo S è attorniato da sei atomi F. Gli acidi rappresentano un'eccezione a questa regola, perché gli atomi H vengono scritti per primi, come in H_2S, in cui la disposizione è HSH. Se il composto è un ossiacido, gli atomi di idrogeno acidi si legano ad atomi di ossigeno, a loro volta congiunti con l'atomo centrale. Per esempio, l'acido solforico, H_2SO_4, ha la struttura $(HO)_2SO_2$ (**3**), mentre nell'acido ipocloroso, avente formula HClO, la struttura è proprio HOCl.

Lo stesso procedimento generale si applica anche alla determinazione delle strutture di Lewis degli ioni poliatomici, con l'unica differenza che in questo caso si aggiungono o si sottraggono elettroni per rendere conto della carica ionica, come evidenziato nell'inserto «In pratica... 2B.1». Come per le molecole neutre, anche negli ioni è fondamentale sapere qual è la disposizione generale degli atomi. Per gli ossianioni avviene solitamente (salvo per H) che l'atomo scritto per primo sia quello centrale. In CO_3^{2-}, per esempio, l'atomo C si trova circondato da tre atomi di O. Ciascun atomo fornisce tanti puntini (elettroni) quanti ne contiene nel guscio di valenza, ma occorre regolare il numero totale dei puntini per rappresentare correttamente la carica complessiva. Nel caso dei cationi si sottrae un puntino per ogni carica positiva; nel caso degli anioni se ne aggiunge uno per ogni carica negativa. Catione e anione vanno trattati separatamente: si tratta di ioni individuali, non congiunti da coppie condivise. La struttura di Lewis del carbonato di ammonio, $(NH_4)_2CO_3$, per esempio, si scrive ricorrendo a tre ioni racchiusi da parentesi quadre (**4**).



4

IN PRATICA... **2B.1 Come scrivere la struttura di Lewis delle specie poliatomiche**

Il fondamento concettuale

Una struttura di Lewis valida posiziona tutti gli elettroni di valenza per dare a ciascun atomo, se possibile, un ottetto (o un doppietto) completo.

Il procedimento

Fase 1 Si contano gli elettroni di valenza di ciascun atomo; per gli ioni si regola il numero degli elettroni per rendere conto della carica. Si divide per 2 il numero totale degli elettroni di valenza presenti nella molecola per ottenere il numero delle coppie di elettroni.

Fase 2 Si scrive la disposizione più probabile degli atomi servendosi degli schemi comuni e dei suggerimenti indicati nel testo.

Fase 3 Si collocano due elettroni nello spazio tra ciascuna coppia di atomi legati.

Fase 4 Si completa l'ottetto (il doppietto, se si tratta di H) di ciascun atomo disponendo intorno all'atomo gli elettroni eventualmente rimasti. Se non vi sono abbastanza coppie di elettroni, si formano legami multipli anziché uno o più legami singoli.

Fase 5 Si rappresenta con un trattino ciascuna coppia di elettroni leganti.

Per confermare la validità della struttura di Lewis verificate che ogni atomo disponga di un ottetto (o di un doppietto, per l'idrogeno). Come si vedrà nel Capitolo 2C, un'eccezione frequente a questa regola si verifica quando l'atomo centrale è un atomo di un elemento del periodo 3, o successivo, in grado di disporre più di otto elettroni nel guscio di valenza. Di conseguenza, la struttura di Lewis a energia minore può essere quella in cui l'atomo centrale ha più di otto elettroni.

Il procedimento è illustrato negli Esempi 2B.1 e 2B.2.

ESEMPIO 2B.1 **Scrivere la struttura di Lewis di una molecola o di uno ione**

Quando si studiano le proprietà di un composto, come la sua capacità di partecipare a una determinata reazione, è necessario sapere se è probabile che esso abbia legami singoli o multipli. Scriviamo le struttura di Lewis (a) dell'acqua, H_2O; (b) del metanale, H_2CO; (c) dello ione clorito, ClO_2^-. Applichiamo le regole dell'inserto «In pratica…» 2B.1; si noti che per la carica negativa di ClO_2^- occorre aggiungere un elettrone.

PREVISIONE È difficile prevedere le strutture di Lewis quando non si ha ancora molta esperienza, ma quando la si acquista non è più necessario applicare la procedura sistematica qui utilizzata.

STRATEGIA Si procede per stadi, come descritto nell'inserto «In pratica...» 2B.1.

RISOLUZIONE

	(a) H_2O	(b) H_2CO	(c) ClO_2^-
Fase 1 Si contano gli elettroni di valenza e si aggiusta il numero secondo le cariche degli ioni.	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Si contano le coppie di elettroni.	4	6	10
Fase 2 Si dispongono gli atomi.	H O H	H C O H	O Cl O
Fase 3 Si posiziona una coppia di elettroni tra ciascuna coppia di atomi legati.	H : O : H	H C : O H	O : Cl : O
Fase 4 Si contano le coppie di elettroni non ancora collocate.	: : (2)	: : : (3)	: : : : : : : : (8)
Si completano gli ottetti con le coppie solitarie. Se non ci sono abbastanza elettroni affinché ciascun atomo raggiunga l'ottetto (o il doppietto) con legami singoli, si usano legami multipli.	H : Ö : H	H C :: Ö H	:Ö : Cl : Ö:
Fase 5 Si rappresentano i legami con trattini e si indicano le cariche.	H—Ö—H	H C=Ö H	:Ö—Cl—Ö:⁻

CONCLUSIONE Si noti che H_2CO non avrebbe avuto abbastanza elettroni per raggiungere gli ottetti completi se non fosse stato incluso un doppio legame.

Autoesame 2B.2A Scrivete la struttura di Lewis dello ione cianato, CNO^- (l'atomo C sta al centro).

[*Risposta*: $\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}=C=\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^-$]

Autoesame 2B.2B Scrivete la struttura di Lewis di NH_3.

Esercizi correlati 2B.1-2B.6, B.9, B.10

ESEMPIO 2B.2 **Scrivere la struttura di Lewis di molecole con più di un atomo «centrale»**

Quando i chimici organici riflettono sulle trasformazioni subite dalle molecole durante una reazione, spesso trovano utile utilizzare schemi che includono le strutture di Lewis. Scriviamo la struttura di Lewis dell'acido acetico, CH_3COOH, presente nell'aceto. La formula dell'acido acetico indica che la

molecola è costituita da un gruppo CH_3— e da un gruppo —COOH. Nel gruppo —COOH entrambi gli atomi O sono congiunti con lo stesso atomo C e uno si lega all'atomo terminale H. I due atomi C sono legati l'uno all'altro.

PREVISIONE Possiamo anticipare che il gruppo CH_3—, in analogia con il metano, sarà costituito da un atomo C congiunto con tre atomi H da legami singoli.

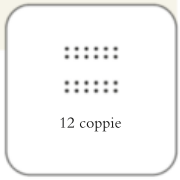
STRATEGIA Si applica il procedimento descritto nell'inserto «In pratica…» 2B.1.

RISOLUZIONE

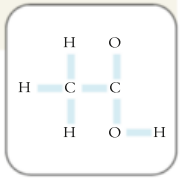
CH_3COOH

Fase 1 Si contano gli elettroni di valenza e da lì si ricava il numero di coppie di elettroni.

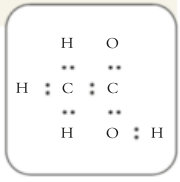
$4 + (3 \times 1) + 4 + 6 + 6 + 1 = 24$, 12 coppie



Fase 2 Si dispongono gli atomi (quelli legati appaiono collegati da rettangoli azzurri).



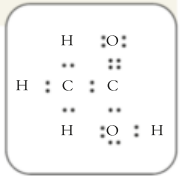
Fase 3 Si collegano gli atomi con le coppie degli elettroni leganti.



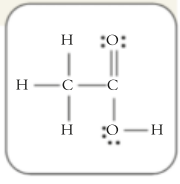
Fase 4 Si contano le coppie di elettroni non ancora collocate.



Si completano gli ottetti.



Fase 5 Si rappresentano i legami.



CONCLUSIONE Come previsto, il gruppo metile ha una disposizione simile a quella del metano. Con la pratica, incominciarete a identificare disposizioni degli atomi ricorrenti in molte molecole organiche.

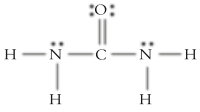
Autoesame 2B.3A Scrivete la struttura di Lewis della molecola dell'urea, $(NH_2)_2CO$.

[*Risposta*: Vedi (**5**)]

Autoesame 2B.3B Scrivete la struttura di Lewis dell'idrazina, H_2NNH_2.

Esercizi correlati 2B.11, 2B.12, 2.59, 2.60

La struttura di Lewis di una specie poliatomica si ottiene utilizzando tutti gli elettroni di valenza per completare gli ottetti (o i doppietti) presenti, formando legami singoli o multipli e lasciando alcuni elettroni come coppie solitarie.



5 Urea, $(NH_2)_2CO$

2B.2 La risonanza

La struttura di alcune molecole non si presta a essere espressa correttamente da un'unica struttura di Lewis. Consideriamo, per esempio, lo ione nitrato, NO_3^-, che si usa nei fuochi d'artificio (come fonte di ossigeno) e nei fertilizzanti (come fonte di azoto) sotto forma di nitrato di potassio. Le tre strutture di Lewis riportate in (**6**) differiscono esclusivamente per la posizione del doppio legame. Sono tutte valide e si caratterizzano per la stessa energia. Se una di esse fosse giusta, dovremmo prevedere nello ione nitrato due legami singoli lunghi e un doppio legame breve, in quanto tra due atomi dello stesso tipo un doppio legame è più corto di uno semplice. Le prove sperimentali dicono invece che nello ione nitrato i legami hanno tutti la stessa lunghezza. A 124 pm essi risultano più lunghi di un tipico doppio legame N═O (120 pm), ma più corti di un legame singolo N—O (140 pm). L'ordine di legame del nitrato si colloca tra 1 (legame singolo) e 2 (doppio legame).

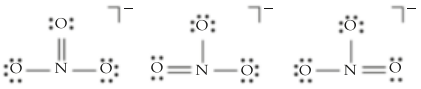
La lunghezza di legame, la distanza tra i centri degli atomi legati, è discussa in maggior dettaglio nel Capitolo 2D.

Essendo i tre legami identici, un modello migliore dello ione nitrato è una *miscela* delle tre strutture di Lewis, con ognuno dei legami che presenta proprietà intermedie tra quelle di legame singolo e doppio. Questo miscelamento delle strutture è detto **risonanza** ed è illustrato in (**7**) dalle frecce a due punte. La struttura reale è un ibrido di risonanza delle strutture di Lewis che vi concorrono. La molecola non oscilla tra strutture diverse: un **ibrido di risonanza** è una miscela di strutture, così come un mulo è un ibrido di una cavalla e di un asino, e non è una creatura che oscilli tra l'una e l'altro.

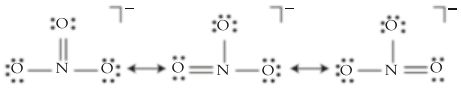
Gli elettroni che assumono posizioni diverse nelle strutture di risonanza sono detti **delocalizzati**. La delocalizzazione comporta che una coppia di elettroni condivisa non sia identificabile con una specifica coppia di atomi, ma si distribuisca su più coppie. Le tre strutture di risonanza rappresentate in (**7**) non esistono realmente come specie chimiche a sé: sono semplicemente un modo per mostrare che gli elettroni sono delocalizzati su tutto lo ione nitrato. Oltre a delocalizzare gli elettroni tra gli atomi, la risonanza abbassa l'energia al di sotto di quella che compete alle singole strutture e aiuta a stabilizzare la molecola. Questo fenomeno si verifica per ragioni quantomeccaniche. In termini più generali, la funzione d'onda che descrive la struttura di risonanza fornisce una rappresentazione più accurata della struttura elettronica della molecola rispetto alla funzione d'onda di una sola struttura presa singolarmente; quanto più accurata è la funzione d'onda, tanto minore è l'energia corrispondente.

Quanto riportato di seguito aiuta a scrivere strutture di risonanza appropriate e a prevedere quali sono quelle più importanti.

- In ogni struttura che partecipa alla risonanza, i nuclei mantengono le proprie posizioni; mutano solo le posizioni delle coppie elettroniche solitarie e di legame.



6



7 Ione nitrato, NO_3^-

- Strutture con la stessa energia (dette anche «strutture equivalenti») apportano lo stesso contributo all'ibrido di risonanza.
- Strutture a bassa energia apportano un maggior contributo all'ibrido di risonanza rispetto a quelle ad alta energia.

Per esempio, benché si possano scrivere le due ipotetiche strutture NNO e NON per la molecola dell'ossido di diazoto (ossido nitroso), esse non sono strutture di risonanza poiché gli atomi si trovano in posizioni diverse.

ESEMPIO 2B.3 **Scrivere una struttura di risonanza**

L'ozono della stratosfera, O_3, protegge la vita sulla Terra dall'aggressiva radiazione ultravioletta emanata dal Sole. Immaginate di essere chimici dell'atmosfera; per comprendere le proprietà spettroscopiche e strutturali dell'ozono è necessario conoscere la disposizione dei suoi elettroni. Suggerite due strutture di Lewis che contribuiscano in modo uguale a quella di risonanza per la molecola O_3. I dati sperimentali provano che le lunghezze dei due legami sono uguali.

PREVISIONE Ci si dovrebbero attendere strutture che differiscano tra loro solo per la posizione di un legame multiplo.

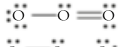
STRATEGIA Si scrive la struttura di Lewis della molecola applicando il metodo delineato nell'inserto «In pratica…» 2B.1. Si stabilisce se esiste un'ulteriore struttura equivalente che derivi dallo scambio di un legame singolo con uno doppio o triplo. Si scrive la struttura effettiva come ibrido di risonanza di queste strutture di Lewis.

RISOLUZIONE

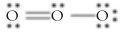
Si contano gli elettroni di valenza.

L'ossigeno appartiene al gruppo 16, per cui ogni atomo possiede sei elettroni di valenza: 6 + 6 + 6 = 18 elettroni.

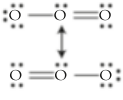
Si disegna una struttura di Lewis per la molecola.



Si disegna una seconda struttura di Lewis scambiando i legami.



Si disegna l'ibrido di risonanza dato dalle due strutture di risonanza congiunte dalla freccia a doppia punta.



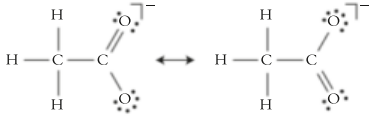
CONCLUSIONE Come previsto, nell'ozono la risonanza può essere descritta scrivendo due strutture che differiscono solo per la posizione del doppio legame (naturalmente anche le coppie solitarie di elettroni sono distribuite diversamente).

Autoesame 2B.4A Scrivete le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza per lo ione acetato, $CH_3CO_2^-$. La struttura di CH_3COOH è descritta nell'Esempio 2B.2; lo ione acetato ha una struttura simile, a eccezione del fatto che ha perso l'atomo H terminale, conservando entrambi gli elettroni del legame OH.

[*Risposta*: Vedi (**8**)]

Autoesame 2B.4B Formulate le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza per lo ione nitrito, NO_2^-.

Esercizi correlati 2B.13-2B.18



8 Ione acetato, $CH_3CO_2^-$

Il benzene, C_6H_6, è un'altra molecola che conviene descrivere come un ibrido di risonanza. È costituito da un anello esagonale di atomi di carbonio, ciascuno legato a un atomo di idrogeno. Una delle strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza è illustrata in (**9**); si tratta della **struttura di Kekulé**, che di norma è raffigurata per segmenti (vedi *Fondamenti* C): un semplice esagono lungo il cui contorno si alternano segmenti (legami) singoli e doppi (**10**).

Il problema che insorge con una singola struttura di Kekulé è che essa non è confermata da tutte le prove sperimentali.

- *Reattività.* Il benzene non subisce le reazioni tipiche dei composti contenenti doppi legami.

Per esempio, se si mescola una soluzione di bromo, rosso-bruna, con un alchene come l'1-esene, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$, la colorazione scompare, in quanto le molecole Br_2 si legano al doppio legame, producendo $CH_2Br{-}CHBrCH_2CH_2CH_2CH_3$ (Figura 2B.1). Il benzene, al contrario, non reagisce con il bromo.

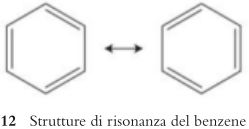
- *Lunghezza del legame.* Nel benzene i legami carbonio-carbonio risultano tutti di lunghezza uguale.

La struttura di Kekulé induce a pensare che nel benzene siano presenti legami di due diverse lunghezze: tre legami singoli più lunghi (154 pm) e tre doppi legami più corti (134 pm). Sperimentalmente si constata invece che i legami hanno tutti la stessa lunghezza, intermedia tra i valori suddetti: 139 pm.

- *Prove di ordine strutturale.* Esiste un unico 1,2-diclorobenzene, nel quale i due atomi di cloro sono legati a due atomi di carbonio adiacenti.

Se le strutture di Kekulé fossero corrette, dovrebbero esserci due 1,2-diclorobenzeni distinti del tipo indicato in (**11**): uno in cui gli atomi di carbonio adiacenti sono congiunti da un legame singolo, l'altro in cui essi sono congiunti da un doppio legame. In realtà se ne conosce uno solo.

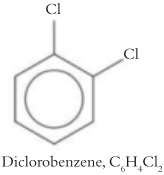
Per spiegare queste caratteristiche della molecola del benzene possiamo servirci del concetto di risonanza. Si possono concepire due strutture di Kekulé dotate esattamente della medesima energia e differenti solo per la posizione dei doppi legami. Grazie alla risonanza tra queste due strutture equivalenti (**12**) gli elettroni condivisi nei doppi legami C═C sono delocalizzati lungo l'intera molecola, conferendo di conseguenza a tutti i legami una lunghezza intermedia tra quella di un legame singolo e quella di un legame doppio. La risonanza rende identici i sei legami C—C, e tale equivalenza è espressa rappresentando i doppi legami dell'ibrido di risonanza mediante un cerchio (**13**). Si può capire da (**14**) perché può esistere un unico 1,2-diclorobenzene. Infine, come abbiamo già osservato, una conseguenza importante della risonanza è che la molecola ne risulta stabilizzata grazie all'abbassamento dell'energia totale. Questa stabilizzazione rende il benzene meno reattivo di quanto si possa prevedere per una molecola dotata di tre doppi legami carbonio-carbonio.



12 Strutture di risonanza del benzene



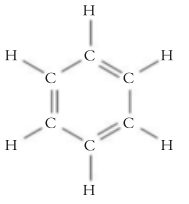
13 Benzene, C_6H_6



14 Diclorobenzene, $C_6H_4Cl_2$

La risonanza è il mescolamento di strutture caratterizzate dalla stessa disposizione degli atomi ma da una diversa collocazione degli elettroni. Essa ha l'effetto di disperdere il carattere di legame multiplo sull'intera molecola e ha come risultato una minore energia.

Il chimico tedesco Friedrich Kekulé fu il primo (nel 1865) a proporre che il benzene abbia una struttura ciclica con legami semplici e doppi che si alternano.

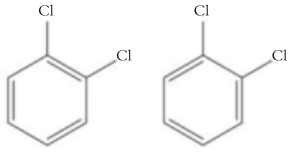


9 Struttura di Kekulé



10 Struttura di Kekulé, forma a segmenti

Si possono disegnare altre disposizioni, ma esse differiscono da quella proposta solo per una rotazione della molecola.



11 Diclorobenzene, $C_6H_4Cl_2$

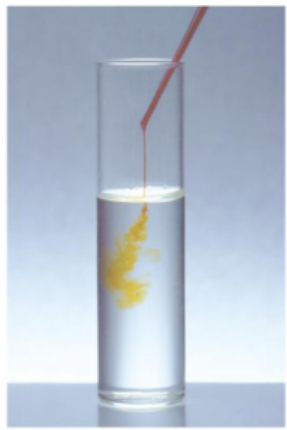


Figura 2B.1 Se si mescola bromo disciolto in un solvente (il liquido marrone) con un alchene (il liquido incolore), gli atomi di bromo si addizionano all'alchene in corrispondenza del doppio legame e i prodotti risultano incolori. (W.H. Freeman; foto di Ben Karp.)

2B.3 La carica formale

In generale strutture di Lewis non equivalenti (cioè che non hanno la stessa energia) non contribuiscono in ugual misura alla struttura di risonanza. È possibile stabilire quali strutture hanno la probabilità di concorrervi maggiormente confrontando il numero degli elettroni di valenza distribuiti intorno a ciascun atomo della struttura con il numero degli elettroni di valenza presenti sugli atomi liberi. La struttura per la quale la differenza è minima sarà quella dotata di energia minore e che fornisce il maggior contributo all'ibrido di risonanza.

Una misura della ridistribuzione degli elettroni è data dalla **carica formale** di un atomo in una struttura di Lewis, ossia la carica che l'atomo avrebbe se il legame fosse perfettamente covalente e l'atomo condividesse proprio a metà ciascuna coppia di elettroni leganti. In altre parole, la carica formale tiene conto del numero di elettroni che si pensa l'atomo «possieda» nella molecola. Esso «possiede» tutte le proprie coppie solitarie e metà degli elettroni condivisi. La differenza tra questo numero e il numero degli elettroni di valenza dell'atomo libero individua la carica formale:

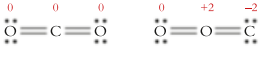
$$\text{carica formale} = V - (S + \tfrac{1}{2}L) \qquad (1)$$

dove V è il numero degli elettroni di valenza nell'atomo libero (che non partecipa a legami), S è il numero degli elettroni presenti come coppie solitarie, mentre L è il numero degli elettroni di legame. Se l'atomo ha nella molecola più elettroni di quando è un atomo neutro e libero, allora avrà una carica formale negativa, come nel caso di un anione monoatomico. Se l'assegnazione degli elettroni lascia all'atomo meno elettroni di quando è libero, allora la sua carica formale sarà positiva, come se si trattasse di un catione monoatomico.

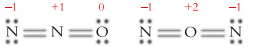
La carica formale può servire a prevedere la disposizione più favorevole degli atomi nelle molecole e la struttura di Lewis più probabile per tale disposizione.

- Una struttura di Lewis nella quale la carica formale dei singoli atomi è la più prossima allo zero rappresenta normalmente la disposizione di minima energia degli atomi e degli elettroni.

Una carica formale bassa indica che l'atomo ha subito la minima ridistribuzione degli elettroni in rapporto alla condizione dell'atomo libero. La struttura con cariche formali più prossime a zero è quella che in assoluto ha l'energia più bassa. Per esempio, la regola della carica formale suggerisce che per il diossido di carbonio la struttura OCO sia più probabile di quella COO, come appare in (**15**). Analogamente, essa suggerisce che per il monossido di diazoto la struttura NNO sia più probabile di quella NON, come vediamo in (**16**).



15



16

Alcuni composti, come CO, sono eccezioni alle regole sulla carica formale, ma tali regole sono valide nella maggior parte dei composti comuni.

IN PRATICA… **2B.2 Come utilizzare la carica formale per stabilire qual è la struttura di Lewis più probabile**

Il fondamento concettuale

Per assegnare la carica formale si valuta il «possesso» degli elettroni di valenza da parte di ciascun atomo nella molecola e lo si confronta con quello caratteristico dell'atomo libero. Un atomo possiede un solo elettrone di ciascuna coppia di legame in cui è coinvolto; gli appartengono completamente, invece, le sue coppie solitarie. La struttura di Lewis maggiormente plausibile è quella che assegna agli atomi le cariche formali più basse.

Il procedimento

Fase 1 Stabilire il numero degli elettroni di valenza (V) dei quali dispone ogni atomo allo stato libero, in base al gruppo di appartenenza nella tavola periodica.

Fase 2 Disegnare le strutture di Lewis.

Fase 3 Per ogni atomo legato contare ciascun elettrone delle coppie solitarie (S), più un elettrone per ciascuna coppia legante ($1/2\ L$, dove L è il numero di elettroni leganti).

Fase 4 Per ciascun atomo legato sottrarre da V il numero totale degli elettroni che esso «possiede», come nell'Equazione 1.

Gli atomi equivalenti (stesso elemento, stesso numero di legami e di coppie solitarie) hanno la stessa carica formale. Le cariche formali calcolate si confermano controllando che la loro somma coincida con la carica complessiva della molecola o dello ione considerati. Per una molecola elettricamente neutra, la somma delle cariche formali è zero. Si confrontano le cariche formali di tutte le possibili strutture. La struttura con le cariche formali più basse rappresenta quella che meno perturba le strutture elettroniche degli atomi e quindi la più plausibile (energia minima).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 2B.4.

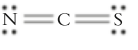
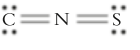
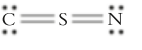
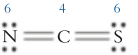
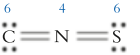
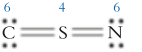
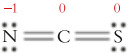
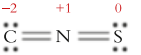
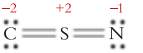
ESEMPIO 2B.4 **Scegliere la disposizione più plausibile degli atomi**

Un test per la presenza degli ioni di ferro(III) in soluzione consiste nell'aggiungere una soluzione di tiocianato di potassio, KSCN; la comparsa di una colorazione rosso sangue indica che si è formato un composto tra il ferro e lo ione tiocianato. Scrivere tre strutture di Lewis con diversa disposizione degli atomi per lo ione tiocianato e individuare la struttura più plausibile come quella in cui le cariche formali si approssimano allo zero. Per semplicità, si considerino solamente le strutture che contengono doppi legami.

PREVISIONE L'elemento con energia di ionizzazione minima (dopo aver letto il Capitolo 2D, vedremo che è più opportuno parlare di «elettronegatività minima») dei tre è il carbonio, pertanto ci si aspetta che sia l'atomo centrale nella struttura NCS^-.

STRATEGIA Si segue il procedimento descritto nell'inserto «In pratica…» 2B.2.

RISOLUZIONE

	NCS^-	CNS^-	CSN^-
Fase 1 Contiamo gli elettroni di valenza, *V*; aggiungiamo la carica degli ioni.	C: 4, N: 5, S: 6 Carica: −1 Totale: 16 elettroni	C: 4, N: 5, S: 6 Carica: −1 Totale: 16 elettroni	C: 4, N: 5, S: 6 Carica: −1 Totale: 16 elettroni
Fase 2 Disegniamo le strutture di Lewis.			
Fase 3 Per ciascun atomo legato, contiamo ciascun elettrone delle sue coppie solitarie (*S*), più un elettrone di ciascuna delle sue coppie di legame (1/2 *L*).			
Fase 4 Per ciascun atomo legato, sottraiamo da *V* il numero totale di elettroni che «possiede», come nell'Equazione 1.			

CONCLUSIONE Le singole cariche formali si avvicinano di più allo zero nella struttura della prima colonna; la disposizione degli atomi in NCS^- va considerata pertanto la più probabile, proprio come previsto.

Autoesame 2B.5A Suggerite una struttura plausibile per il gas tossico fosgene, $COCl_2$. Disegnate la struttura di Lewis e indicate le cariche formali. C è l'atomo centrale.

[*Risposta*: Vedi (**17**)]

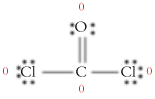
Autoesame 2B.5B Suggerite una struttura plausibile per la molecola del difluoruro di ossigeno. Disegnate la struttura di Lewis e indicate le cariche formali.

Esercizi correlati 2B.21, 2B.22

Sia la carica formale, sia il numero di ossidazione (*Fondamenti* K) forniscono informazioni in merito al numero di elettroni presenti attorno a un atomo in un composto; tuttavia sono distinti per origine e significato, sono ricavati con metodi differenti e spesso assumono valori diversi:

- la carica formale esagera il carattere covalente dei legami presupponendo che gli elettroni siano condivisi in ugual misura;
- il numero di ossidazione esagera il carattere ionico dei legami. Esso rappresenta gli atomi come ioni e assegna *tutti* gli elettroni del legame all'atomo più elettronegativo (cioè all'atomo con la maggiore attrazione per gli elettroni, vedi Capitolo 2D).

In tal modo, pur essendo la carica formale di C in CO_2 uguale a zero nella struttura **15**, il suo numero di ossidazione è +4, in quanto gli elettroni leganti si assegnano tutti agli atomi di ossigeno, determinando una struttura che potrebbe essere rappresentata nella forma $O^{2-}\,C^{4+}\,O^{2-}$. Le cariche formali dipendono dalle particolari strutture di Lewis che scriviamo, i numeri di ossidazione no.



17 Fosgene, $COCl_2$

La carica formale è un'indicazione della misura con cui gli atomi hanno acquistato o ceduto elettroni durante la formazione dei legami covalenti; le strutture di Lewis e le disposizioni atomiche caratterizzate dalle cariche formali più basse hanno con ogni probabilità la minima energia.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che un legame covalente è formato da una coppia di elettroni condivisi che gli atomi tendono ad acquisire per completare un ottetto (o un doppietto). Le modalità con cui le coppie di elettroni sono condivise nei composti covalenti sono rappresentate dalle strutture di Lewis. Avete visto che in alcuni casi è necessario rappresentare una molecola come un ibrido di risonanza, che delocalizza i legami multipli sull'intera molecola. Infine, avete imparato che la struttura di Lewis con la minore energia può essere spesso identificata calcolando le cariche formali sugli atomi.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Rappresentare la struttura di Lewis delle molecole («In pratica…» 2B.1 ed Esempi 2B.1 e 2B.2).
- ☐ **2.** Scrivere le strutture di risonanza delle molecole (Esempio 2B.3).
- ☐ **3.** Applicare il calcolo della carica formale per individuare la disposizione degli atomi più probabile («In pratica…» 2B.2 ed Esempio 2B.4).

CAPITOLO 2B Esercizi

2B.1 Rappresentate la struttura di Lewis di (a) CCl_4; (b) $COCl_2$; (c) ONF; (d) NF_3.

2B.2 Rappresentate la struttura di Lewis di (a) SCl_2; (b) $AsFr_3$; (c) SiH_4; (d) $InCl_3$.

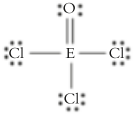
2B.3 Rappresentate la struttura di Lewis di (a) OF_2; (b) NHF_2; (c) SiO_2; (d) BrF_3.

2B.4 Rappresentate la struttura di Lewis di (a) Cl_2O; (b) N_2F_2; (c) SO_3; (d) BrF_4^-.

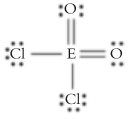
2B.5 Rappresentate la struttura di Lewis dei seguenti ioni: (a) ione tetraidroborato, BH_4^-; (b) ione ipobromito, BrO^-; (c) ione ammide, NH_2^-.

2B.6 Rappresentate la struttura di Lewis dei seguenti ioni: (a) ione nitronio, ONO^+; (b) ione clorito, ClO_2^-; (c) ione perossido, O_2^{2-}; (d) ione formiato, HCO_2^-.

2B.7 Identificate l'elemento E del periodo 3 per il quale è stata proposta la seguente struttura di Lewis.



2B.8 Identificate l'elemento E del periodo 4 per il quale è stata proposta la seguente struttura di Lewis.



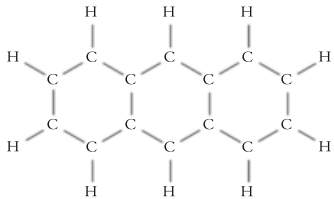
2B.9 Scrivete la struttura di Lewis completa per ciascuno dei seguenti composti: (a) cloruro di ammonio; (b) fosfuro di potassio; (c) ipoclorito di sodio.

2B.10 Scrivete la struttura di Lewis completa per ciascuno dei seguenti composti: (a) idrossido di bario; (b) nitrito di cesio; (c) solfuro d'ammonio.

2B.11 Rappresentate la struttura di Lewis completa di ognuno dei composti indicati: (a) formaldeide, HCHO, che in soluzione acquosa, come «formalina», è usata per conservare reperti biologici; (b) metanolo, CH_3OH, un composto tossico detto anche alcol del legno; (c) glicina, $H_2C(NH_2)COOH$, l'amminoacido più semplice coinvolto nella sintesi proteica.

2B.12 Rappresentate la struttura di Lewis completa di ognuno dei composti organici indicati: (a) urea, $H_2N—CO—NH_2$, un composto impiegato come fertilizzante e presente anche nelle lozioni per le mani (O è un atomo terminale); (b) metantiolo, CH_3SH, uno dei composti responsabili dell'alitosi; (c) HOOC—COOH, acido ossalico, un composto tossico che si trova nelle foglie di rabarbaro.

2B.13 La formula dell'antracene è $C_{14}H_{10}$. Il composto assomiglia al benzene, ma comprende tre anelli di sei termini ciascuno che condividono legami C—C, come mostrato di seguito. Completate la struttura aggiungendo i legami multipli necessari a soddisfare la regola dell'ottetto per ogni atomo di carbonio. Sono possibili strutture di risonanza; formulatene quante più potete.



2B.14 Rappresentate le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza dello ione guanidinio, $C(NH_2)_3^+$.

2B.15 Rappresentate le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza del cloruro di nitrile, $ClNO_2$ (N è l'atomo centrale).

2B.16 Rappresentate le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza dell'acido clorico, $HClO_2$ (Cl è l'atomo centrale e H è legato a uno dei due atomi O).

2B.17 Nel composto ciclobutadiene, C_4H_4, gli atomi di carbonio formano un quadrato, con un atomo di idrogeno legato a ciascuno di essi. Disegnate due strutture di risonanza per C_4H_4.

2B.18 Nello ione Se_4^{2+}, gli atomi di selenio formano un quadrato. Disegnate due strutture di risonanza per Se_4^{2+}.

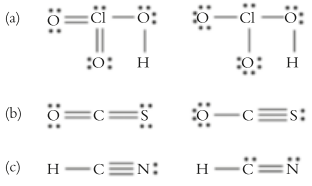
2B.19 Rappresentate la struttura di Lewis e determinate la carica formale di ciascun atomo in (a) NO^+; (b) N_2; (c) CO; (d) C_2^{2-}; (e) CN^-.

2B.20 Basandovi solo su strutture di Lewis che obbediscono alla regola dell'ottetto rappresentate la struttura di Lewis e determinate la carica formale di ciascun atomo in (a) SO_2; (b) SO_3; (c) SO_3^{2-}.

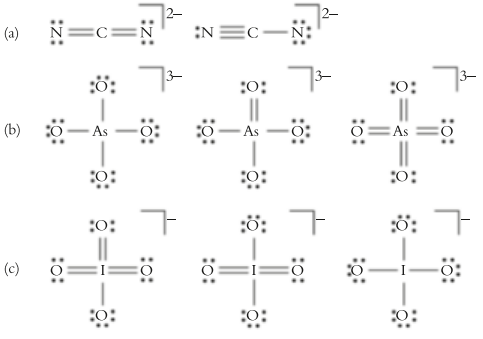
2B.21 L'acido ipocloroso, HClO, si trova nei globuli bianchi, dove contribuisce alla distruzione dei batteri. Disegnate due strutture di Lewis con diverse disposizioni degli atomi per HClO e indicate la struttura più probabile, identificando quella con le cariche formali più vicine a zero. Considerate solo strutture con legami singoli.

2B.22 Il fluoruro di nitrosile, NOF, è un agente ossidante impiegato nei combustibili per missili (gli atomi sono legati nell'ordine mostrato). Disegnate tre strutture di Lewis di NOF che differiscano per la disposizione degli atomi e indicate la più probabile, identificando la struttura con le cariche formali più vicine a zero. Considerate solo strutture con un legame singolo e un legame doppio.

2B.23 Determinate la carica formale di ciascun atomo nelle molecole seguenti. Identificate in ogni coppia la struttura di energia minima.



2B.24 Determinate la carica formale di ciascun atomo negli ioni seguenti. Identificate caso per caso la struttura di energia minima.



CAPITOLO **2C**

Le eccezioni alla regola dell'ottetto

Che cosa tiene legati gli atomi in singole molecole?

Quali sono le eccezioni alle semplici regole sulla formazione dei legami?

Capitolo 2B I legami covalenti → **Capitolo 2C** Le eccezioni alla regola dell'ottetto

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Benché la regola dell'ottetto sia un buon punto di partenza per la trattazione del legame covalente, essa presenta molte eccezioni e viene spesso applicata con modalità particolari. Per comprendere le strutture di tutti i tipi di molecole è necessario conoscere anche questi aspetti più approfonditi e dettagliati.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo sapere come rappresentare e interpretare le strutture di Lewis (Capitolo 2B), avere dimestichezza con il concetto di risonanza ed essere in grado di assegnare le cariche formali agli atomi di una struttura di Lewis (Capitolo 2B).

La regola dell'ottetto (Capitolo 2B) rende conto della valenza di molti elementi e della struttura di numerosi composti, specialmente quelli degli elementi del periodo 2 (in particolare, carbonio, azoto, ossigeno e fluoro). Vi sono, tuttavia, diversi tipi di eccezioni:

- una molecola può avere un numero dispari di elettroni, cosicché la formazione dell'ottetto è numericamente impossibile;
- atomi di certi elementi possono far posto a più di otto elettroni nei loro gusci di valenza;
- un atomo può formare composti con ottetti incompleti.

2C.1 Radicali e biradicali

Alcune specie possiedono un numero di elettroni di valenza dispari, per cui almeno uno dei loro atomi dev'essere privo dell'ottetto. Le specie i cui elettroni hanno spin spaiati si chiamano **radicali**. Due esempi, con le loro strutture di Lewis, sono costituiti dal radicale metile (**1**) e dell'ossido nitrico, NO (**2**).

I radicali sono, di norma, così reattivi da non poter essere conservati, tranne che in casi speciali: la maggior parte di essi ha solo un'esistenza transitoria. Il radicale metile, $\cdot CH_3$, è presente nella fiamma generata dai combustibili idrocarburici. L'unico elettrone spaiato è indicato dal punto sull'atomo C in $\cdot CH_3$. I radicali hanno importanza decisiva nel caso di reazioni chimiche che si svolgono negli strati superiori dell'atmosfera, dove contribuiscono a formare e a decomporre l'ozono. Anche nella nostra vita quotidiana i radicali assolvono un compito, talora distruttivo, in quanto responsabili dell'irrancidimento degli alimenti e della degradazione delle materie plastiche sottoposte alla radiazione solare. I danni arrecati dai radicali possono essere ritardati aggiungendo un additivo detto **antiossidante**, in grado di reagire velocemente con i radicali prima che essi abbiano il tempo di partecipare a processi nocivi. Si ritiene che anche l'invecchiamento dell'uomo sia dovuto in parte all'azione dei radicali, e il processo risulta ritardato da antiossidanti quali le vitamine C ed E (vedi Scheda 2C.1). L'ossido nitrico ha un ruolo importante come neurotrasmettitore e vasodilatatore. In quanto radicale, NO è molto reattivo e viene eliminato nell'arco di pochi secondi. La molecola di NO, date le sue ridotte dimensioni, si muove facilmente in tutto il corpo. In virtù di queste proprietà NO svolge diversi ruoli, compreso quello di regolare la pressione sanguigna e di contribuire alla lotta contro le infezioni durante la risposta immunitaria.

Un **biradicale** è una molecola che reca due elettroni spaiati, di solito presenti su atomi distinti, come illustra la formula (**3**). In questo biradicale uno degli elettroni spaiati è situato sul primo atomo di carbonio della catena, l'altro su un atomo di carbonio distanziato da diversi legami. Vi sono casi, però, in cui entrambi gli elettroni appartengono allo stesso atomo; uno degli esempi più importanti è l'atomo di ossigeno, la cui configurazione è $[He]2s^2 2p_x^{\ 2} 2p_y^{\ 1} 2p_z^{\ 1}$ e il simbolo di Lewis è $\cdot\ddot{O}\cdot$. L'atomo di ossigeno ha due elettroni spaiati, e dunque può essere considerato un tipo speciale di biradicale.

1 $\cdot CH_3$

2 $\cdot N{=}O$

3 Un biradicale

La denominazione più antica e tuttora largamente impiegata per i radicali è *radicali liberi*.

Il ruolo dei radicali nel depauperamento dell'ozono della stratosfera è ulteriormente approfondito nella Scheda 7D.1.

SCHEDA 2C.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza?

L'autoconservazione chimica • In quasi tutte le farmacie, così come nei supermercati, nelle erboristerie e nei negozi alimentari, potete trovare flaconi di antiossidanti e prodotti naturali ricchi di queste molecole, come oli di pesce, foglie di *Gingko biloba* (Figura 1) e germe di grano. Questi integratori alimentari mirano a facilitare il controllo che l'organismo umano esercita sulla propria popolazione di radicali e, di conseguenza, a rallentare la senescenza e le malattie degenerative, come l'infarto e il cancro.

Nell'organismo i radicali si presentano naturalmente, in parte come sottoprodotti del metabolismo: svolgono molte funzioni utili, ma possono risultare nocivi se non vengono eliminati quando non sono più necessari. Essi contengono spesso atomi di ossigeno, e ossidano le molecole dei *lipidi* (grassi) che costituiscono le membrane cellulari e altre strutture vitali. L'ossidazione modifica la struttura delle molecole lipidiche influendo conseguentemente sulla funzione delle membrane che, così danneggiate, non riescono più a proteggere le cellule dalle malattie; così, per esempio, le cellule cardiache e nervose possono perdere la loro funzionalità. Le ricerche sull'argomento suggeriscono che il danno cellulare causato dai radicali sia un importante fattore di accelerazione del processo di invecchiamento e contribuisca all'aumentata diffusione di malattie come il cancro.

Gli *antiossidanti* sono molecole che reagiscono velocemente con i radicali prima che essi abbiano il tempo di causare danni nell'organismo. Molti alimenti comuni, quali le verdure a foglie verdi, il succo d'arancia e il cioccolato fondente, contengono antiossidanti, e altrettanto vale per il caffè e il tè. L'organismo è provvisto di una rete di antiossidanti costituita dalle vitamine A, C ed E, da enzimi antiossidanti e da un gruppo di composti affini detti coenzima Q, la cui formula generale è riportata nella Figura 2. L'indice *n* rappresenta il numero di volte che si ripete un particolare gruppo; può assumere i valori 6, 8 o 10.

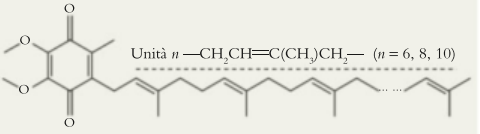


Figura 2 Struttura molecolare del coenzima Q, un antiossidante utilizzato dall'organismo per controllare il livello dei radicali.



Figura 1 Foglie di *Gingko biloba*, un albero originario della Cina. Si suppone che gli estratti di queste foglie siano dotati di proprietà antiossidanti. C'è anche chi ritiene che gli estratti migliorino la capacità di pensare aumentando l'afflusso di ossigeno al cervello. (© Rob Walls/Alamy.)

Condizioni ambientali nocive, quali la luce ultravioletta, l'ozono dell'aria inspirata, la cattiva alimentazione e il fumo del tabacco, possono causare il cosiddetto *stress ossidativo*, una condizione nella quale la concentrazione dei radicali è divenuta talmente elevata da non riuscire più a essere governata dalle naturali risorse antiossidanti dell'organismo. L'invecchiamento prematuro della pelle sovraesposta alla luce solare e il cancro al polmone dei fumatori sono due delle conseguenze possibili. Erbe medicinali contenenti *prodotti fitochimici* (prodotti chimici di origine vegetale), insieme con gli oli di pesce, vengono studiate per il loro tenore in antiossidanti atti a integrare la dieta e a proteggere così dai danni attribuiti ai radicali liberi. Gli stessi prodotti sono studiati per le loro proprietà anti-invecchiamento.

Esercizi correlati: 2C.5, 2C.6, 2.17.

Ulteriori letture

D. Harman, «The aging process», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78 (2004), p. 7124. M. W. Moyer, «The myth of antioxidants», *Scientific American*, vol. 308 (febbraio 2013), pp. 62-67. F. L. Muller, M. S. Lustgarten, Y. Jang, A. Richardson, e H. Van Remmen, «Trends in oxidative aging theories», *Free Radical Biology & Medicine*, 43 (2007), pp. 477-503. G. Critser, *Eternity Soup: Inside the Quest to End Aging*, New York: Harmony Books (2010).

Autoesame 2C.1A Formulate la struttura di Lewis relativa al radicale idroperossido, $HOO^{\cdot}$, che svolge un ruolo importante nella chimica dell'atmosfera e che nell'organismo è stato considerato responsabile della degenerazione dei neuroni. [*Risposta*: Vedi (**4**)]

Autoesame 2C.1B Formulate la struttura di Lewis del diossido di azoto, NO_2.

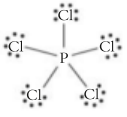


4 Idroperossido, $HO_2^{\cdot}$

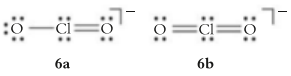
Un radicale è una specie che ha un elettrone spaiato; i biradicali hanno due elettroni spaiati, situati sullo stesso atomo o su atomi distinti.

2C.2 I gusci di valenza espansi

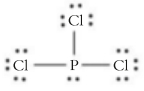
La regola dell'ottetto afferma che la condivisione degli elettroni attraverso la formazione di legami prosegue finché otto elettroni completano il guscio esterno di un atomo, conferendogli la configurazione del guscio di valenza tipica dei



5 Pentacloruro di fosforo, PCl_5



6a **6b**



7 Tricloruro di fosforo, PCl_3

gas nobili, ns^2np^6. Se, però, l'atomo centrale della molecola possiede orbitali *d* vuoti, con energia vicina a quella degli orbitali di valenza, esso è in grado di far posto a 10, 12 e anche più elettroni; ha quindi un **guscio di valenza espanso**.

Questa espansione del guscio può presentarsi secondo una delle due modalità seguenti (o, talvolta, anche secondo entrambe):

- a un atomo centrale si legano più atomi di quanti ne siano permessi dalla regola dell'ottetto;
- il numero di atomi è uguale a quello permesso dalla regola dell'ottetto, ma alcuni legami singoli sono sostituiti da legami doppi.

Un composto che contenga un atomo cui sono legati più atomi di quelli che permetterebbe la regola dell'ottetto (la prima delle due possibilità elencate) si chiama **composto ipervalente**, come nel caso della formazione di PCl_5 (**5**). L'ipervalenza è spesso associata alla **covalenza variabile**, la formazione di composti con numeri diversi di atomi legati, come in PCl_3 e in PCl_5. La seconda possibilità è comunemente associata all'esistenza di diverse strutture di Lewis per una stessa molecola, con differenti disposizioni delle coppie di elettroni, come nelle strutture (**6a**) e (**6b**) per lo ione clorito, ClO_2^-.

È utile sapere che... sebbene l'espressione più corretta sia «guscio di valenza espanso», molti chimici utilizzano ancora l'espressione *ottetto espanso*.

Solo gli atomi del blocco *p* del periodo 3 e dei periodi successivi possono espandere il proprio guscio di valenza, in quanto possiedono orbitali *d* vuoti nel guscio di valenza. Un altro fattore, forse il più importante, che determina se l'atomo centrale possa unirsi a più atomi di quanti permetterebbe la regola dell'ottetto è la grandezza dell'atomo in esame. L'atomo di P è abbastanza voluminoso da poter alloggiare comodamente intorno a sé fino a sei atomi di Cl, perciò PCl_5 costituisce un prodotto comune di laboratorio. L'atomo di N, al contrario, è troppo piccolo, e NCl_5 è ignoto.

La valenza variabile del fosforo presenta aspetti interessanti. Il fosforo reagisce con una quantità limitata di cloro, dando origine al tricloruro di fosforo, un liquido tossico e incolore: $P_4(s) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 4\ PCl_3(l)$, e il prodotto, PCl_3, obbedisce alla regola dell'ottetto (**7**). Tuttavia, quando il tricloruro di fosforo reagisce con una maggiore quantità di cloro (Figura 2C.1), si forma il pentacloruro di fosforo, solido cristallino giallo pallido, nella reazione $PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(s)$. Questo composto è un solido ionico costituito da cationi PCl_4^+ e da anioni PCl_6^- che a 160 °C vaporizza dando origine a molecole di PCl_5 gassoso. La struttura di Lewis degli ioni poliatomici è illustrata in (**8**) e quella della molecola in (**5**). Nell'anione PCl_6^- l'atomo P ha espanso il proprio guscio di valenza fino a 12 elettroni, utilizzando due dei suoi orbitali 3*d*. In PCl_5 esso ha espanso il proprio guscio di valenza fino a 10 elettroni, utilizzando un solo orbitale 3*d*.

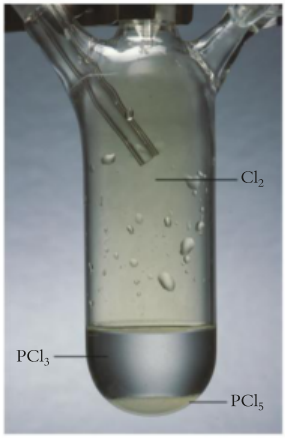
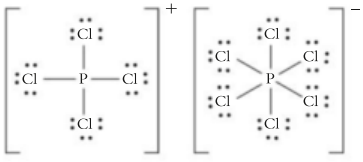


Figura 2C.1 Il tricloruro di fosforo è un liquido incolore che, reagendo con il cloro (il gas giallo-verde pallido che lo sovrasta nel pallone), forma il solido giallo tenue pentacloruro di fosforo (in fondo al pallone). (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)



8 Pentacloruro di fosforo, $PCl_5(s)$

ESEMPIO 2C.1 **Scrivere una struttura di Lewis con un guscio di valenza espanso**

Il fluoruro SF_4 è utilizzato nell'industria farmaceutica per sintetizzare i fluorocarburi, alcuni dei quali trovano impiego come anestetici. Scrivete la struttura di Lewis del tetrafluoruro di zolfo, indicando anche il numero degli elettroni presenti nel guscio di valenza espanso.

PREVISIONE Lo zolfo, appartenendo al gruppo 16, possiede sei elettroni di valenza; se ogni atomo di fluoro fornisce un elettrone per la formazione del legame in cui è coinvolto, ci si aspetta che attorno all'atomo S vi siano 4 + 6 = 10 elettroni.

STRATEGIA Gli elementi del periodo 3 e dei periodi successivi dispongono di orbitali 3*d* vuoti, e quindi sono in grado di espandere il proprio guscio di valenza accogliendovi altri elettroni. Dopo avere assegnato gli elettroni di valenza ai legami e alle coppie solitarie, in modo da assicurare l'ottetto a tutti gli atomi, si assegnano all'atomo centrale gli elettroni in più eventualmente presenti, in forma di coppie solitarie.

RISOLUZIONE

Si conta il numero degli elettroni di valenza.

6 dello zolfo (·$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}$·)

7 per ciascun atomo di fluoro (:$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}$·)



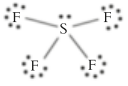
Si trova il numero delle coppie elettroniche.

Ci sono 6 + (4 × 7) = 34 elettroni, ossia 17 coppie elettroniche.



Si costruisce la struttura di Lewis.

Si assegnano a ciascun atomo F 3 coppie solitarie e 1 coppia di legame condivisa con l'atomo centrale S; si sistemano 2 elettroni in più sull'atomo di zolfo.

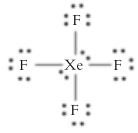


CONCLUSIONE Come previsto, in questa struttura lo zolfo ospita 10 elettroni nel guscio di valenza espanso.

Autoesame 2C.2A Scrivete la struttura di Lewis del tetrafluoruro di xenon, XeF_4, indicando il numero degli elettroni presenti nel guscio di valenza espanso. [*Risposta*: Vedi (**9**); 12 elettroni]

Autoesame 2C.2B Scrivete la struttura di Lewis dello ione I_3^-, indicando il numero degli elettroni presenti nel guscio di valenza espanso.

Esercizi correlati 2C.3, 2C.4, 2C.9-2C.12



9 Tetrafluoruro di xenon, XeF_4

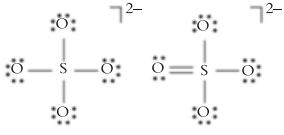
Quando sono possibili più strutture di risonanza, alcune delle quali prevedono un ottetto sull'atomo centrale e altre un guscio di valenza espanso (come per lo ione clorito in **6**), la struttura che apporta il maggior contributo all'ibrido viene identificata assegnando le cariche formali ai vari atomi (vedi Capitolo 2B): la struttura principale e più probabile è quella con le cariche formali minime.Vi sono però diverse eccezioni e la scelta della struttura ottimale richiede spesso un'attenta analisi dei dati sperimentali.

ESEMPIO 2C.2 **La scelta della struttura di risonanza principale di una molecola**

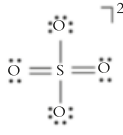
Lo ione solfato, SO_4^{2-}, è presente in un certo numero di minerali importanti, tra i quali il gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), usato nei cementi, e il sale di Epsom (sale inglese, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), utilizzato come purgante. Stabilite quale sia la struttura di risonanza più favorita fra le tre illustrate in **10a–10c**, determinando caso per caso la carica formale degli atomi.

PREVISIONE Una volta acquisita la giusta esperienza, sarete in grado di riconoscere la struttura favorita in base all'assetto dei legami e delle coppie solitarie, ma fino ad allora l'unico modo certo consiste nel calcolare le cariche formali.

STRATEGIA Si segue il procedimento dell'inserto «In pratica…» 2B.2, eseguendo il calcolo una sola volta per tutti gli atomi equivalenti, per esempio quelli di ossigeno del primo diagramma, in quanto hanno tutti lo stesso assetto degli elettroni e quindi la stessa carica formale.

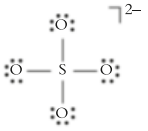
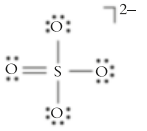
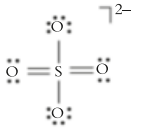
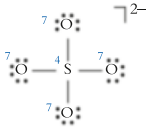
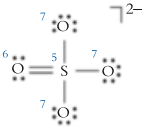
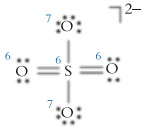
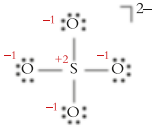
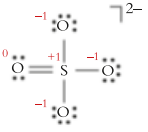
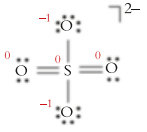


10a **10b**



10c

RISOLUZIONE Costruiamo la seguente tabella, secondo il procedimento dell'inserto «In pratica…» 2B.2.

	10a	**10b**	**10c**
Fase 1 Contiamo gli elettroni di valenza (*V*).	O: 6 S: 6 Totale: 30 elettroni, cioè 15 coppie elettroniche, più due elettroni per la carica –2.		
Fase 2 Disegniamo le strutture di Lewis.			
Fase 3 Contiamo gli elettroni posseduti da ciascun atomo, ($S + 1/2L$).			
Fase 4 Stabiliamo la carica formale, $V - (S + 1/2L)$.			

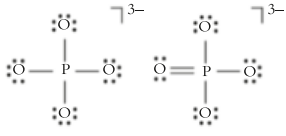
CONCLUSIONE Le singole cariche formali sono più vicine a zero nella struttura (**10c**), per cui la struttura con due doppi legami è quella che plausibilmente apporta il maggior contributo all'ibrido di risonanza, anche se il guscio di valenza dell'atomo di zolfo si è espanso fino a 12 elettroni. Questa conclusione è in accordo con le misure sperimentali della lunghezza del legame S—O nello ione solfato, che è 149 pm, mentre la lunghezza del legame singolo S—OH nell'acido solforico è 157 pm.

Autoesame 2C.3A Calcolate la carica formale nelle due strutture di Lewis dello ione fosfato illustrate in (**11**).

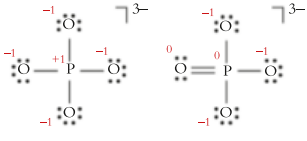
[*Risposta*: Vedi (**12**)]

Autoesame 2C.3B Calcolate la carica formale dei tre atomi di ossigeno in una delle strutture di Lewis relative alla struttura di risonanza dell'ozono (vedi Esempio 2B.3).

Esercizi correlati 2C.15-2C.18



11

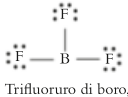


12

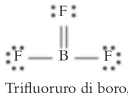
Negli elementi del periodo 3 e dei periodi successivi si verifica un'espansione del guscio di valenza a più di otto elettroni. Questi elementi possono presentare una covalenza variabile ed essere ipervalenti. La carica formale aiuta a identificare la struttura di risonanza principale.

2C.3 Ottetti incompleti

Alcuni atomi presentano, all'interno di composti, un **ottetto incompleto**. Il primo esempio è fornito dal boro. Una struttura di Lewis del gas incolore trifluoruro di boro, BF_3 (**13**), mostra questo elemento con un guscio di valenza di sei soli elettroni. Saremmo indotti a pensare che l'atomo di boro completi il proprio ottetto condividendo più elettroni con il fluoro, come si vede in (**14**), ma l'energia di ionizzazione del fluoro è così elevata che sarebbe assai improbabile la sua esistenza con una carica formale positiva. Le prove sperimentali, come la breve lunghezza del legame B—F, lasciano intendere che la vera struttura di BF_3 sia un ibrido di risonanza tra i due tipi di struttura di Lewis, con la struttura a legami singoli che fornisce il contributo maggiore.



13 Trifluoruro di boro, BF_3



14 Trifluoruro di boro, BF_3

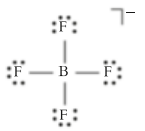
Atomi come il boro o elementi simili hanno un modo particolare di completare l'ottetto: un ulteriore atomo o ione, dotato di una coppia solitaria, forma un legame fornendo *entrambi* gli elettroni. Un legame i cui due elettroni provengano entrambi da uno solo degli atomi interessati è detto **legame covalente coordinato**. Per esempio, l'anione tetrafluoroborato, BF_4^- (**15**), si forma facendo passare il trifluoruro di boro sopra un fluoruro metallico. Entrambi gli elettroni di legame sono forniti dallo ione fluoruro. Un altro esempio di legame covalente coordinato è quello che trae origine dalla reazione del trifluoruro di boro con l'ammoniaca:

$$BF_3(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_3BF_3(s)$$

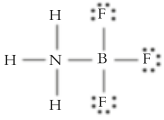
La struttura di Lewis del prodotto, un solido molecolare bianco, è illustrata in (**16**). In questa reazione la coppia solitaria dell'atomo di azoto dell'ammoniaca, $:NH_3$, va a completare l'ottetto del boro in BF_3, costituendo un legame covalente coordinato.

Un altro modo con cui gli atomi possono completare un ottetto altrimenti incompleto, partecipando a legami covalenti coordinati, è mediante la formazione di **dimeri**, cioè coppie congiunte di molecole. Il cloruro di alluminio, per esempio, è un solido volatile bianco che vaporizza a 180 °C, producendo un gas di molecole Al_2Cl_6. Queste sopravvivono allo stato gassoso fino a circa 200 °C, dopo di che si scindono in molecole $AlCl_3$. Le molecole Al_2Cl_6 devono la loro esistenza al fatto che un atomo Cl di una molecola $AlCl_3$ usa una delle sue coppie solitarie per costituire un legame covalente coordinato con l'atomo Al della molecola $AlCl_3$ contigua (**17**). Tale assetto può sussistere nel cloruro di alluminio ma non nel tricloruro di boro, dato che il raggio atomico di Al è maggiore di quello di B e gli atomi di Cl possono avvicinarsi all'atomo di Al sufficientemente da formare un legame «a ponte».

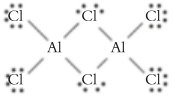
I composti del boro e dell'alluminio possono mostrare strutture di Lewis inconsuete, nelle quali il boro e l'alluminio hanno ottetti incompleti oppure gli atomi di alogeno fungono da ponte.



15 Tetrafluoroborato, BF_4^-



16 NH_3BF_3



17 Cloruro di alluminio, Al_2Cl_6

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le specie contenenti elettroni spaiati sono chiamate radicali. Questi composti sono di norma estremamente reattivi. Quando si scrivono le strutture di Lewis per molecole che contengono elementi del periodo 3 e dei periodi successivi, può rendersi necessaria un'espansione del guscio di valenza.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Disegnare le strutture di Lewis di molecole e ioni con gusci di valenza espansi e incompleti (Esempio 2C.1).
- ☐ **2.** Utilizzare il calcolo delle cariche formali per decidere quale sia la struttura principale tra strutture di Lewis alternative (Esempio 2C.2).

CAPITOLO 2C Esercizi

2C.1 Quali tra le specie che seguono sono radicali? (a) NO_2^-; (b) CH_3; (c) OH; (d) CH_2O.

2C.2 Quali tra le specie che seguono sono radicali? (a) NO_3; (b) ICl_2^+; (c) CH_2O; (d) HOCO.

2C.3 Rappresentate la struttura di Lewis, comprendendo i tipici contributi alla struttura di risonanza (ove appropriato, tenete conto della possibilità di un ottetto espanso, compresi i doppi legami in posizioni diverse), per le seguenti specie: (a) ione periodato; (b) ione idrogenofosfato; (c) acido clorico; (d) ione arseniato.

2C.4 Rappresentate la struttura di Lewis, comprendendo i tipici contributi alla struttura di risonanza (ove appropriato, tenete conto della possibilità di un ottetto espanso, per le seguenti specie: (a) ione formiato (HCO_2^-); (b) ione idrogenofosfito; (c) ione bromato; (d) ione seleniato.

2C.5 Rappresentate la struttura di Lewis di ognuna delle seguenti specie reattive, che contribuiscono tutte alla distruzione dello strato di ozono, e indicate quali hanno carattere di radicali: (a) monossido di cloro, ClO; (b) perossido di dicloro, Cl—O—O—Cl; (c) nitrato di cloro, $ClONO_2$ (l'ato-

mo O centrale è congiunto con l'atomo di Cl e con quello di N del gruppo NO_2).

2C.6 Rappresentate la struttura di Lewis di ognuna delle seguenti specie reattive e indicate quali hanno carattere di radicali: (a) ione triioduro, I_3^-; (b) catione metile, CH_3^+; (c) anione metile, CH_3^-; (d) diossido di cloro, ClO_2.

2C.7 Determinate il numero delle coppie elettroniche (di legame e solitarie) presenti sull'atomo di iodio in (a) ICl_2^+; (b) ICl_4^-; (c) ICl_3; (d) ICl_5.

2C.8 Determinate il numero delle coppie elettroniche (di legame e solitarie) presenti sull'atomo di fosforo in (a) PCl_3; (b) PCl_5; (c) PCl_4^+; (d) PCl_6^-.

2C.9 Scrivete la struttura di Lewis per ciascuna delle seguenti molecole o dei seguenti ioni indicando il numero degli elettroni che circondano l'atomo centrale: (a) SF_6; (b) XeF_2; (c) AsF_6^-; (d) $TeCl_4$.

2C.10 Rappresentate la struttura di Lewis di ognuna delle seguenti molecole o dei seguenti ioni e indicate il numero degli elettroni che circondano l'atomo centrale: (a) SiO_4^{4-}; (b) SCl_2; (c) BrF_5; (d) ICl_2^-.

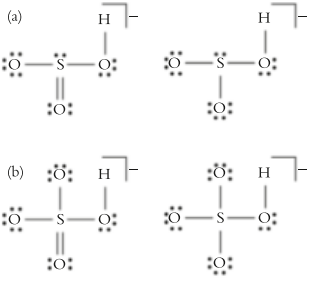
2C.11 Rappresentate la struttura di Lewis e indicate il numero delle coppie solitarie sullo xenon, atomo centrale dei seguenti composti: (a) $XeOF_2$; (b) XeF_4; (c) $XeOF_4$.

2C.12 Rappresentate la struttura di Lewis e indicate il numero delle coppie solitarie presenti sull'atomo centrale di ognuno dei composti seguenti: (a) IF_5; (b) AsF_5; (c) H_2SO_3 (S è l'atomo centrale e ciascun atomo H è legato a un atomo O).

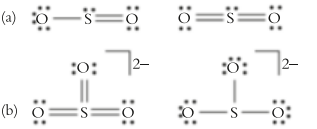
2C.13 In ciascuno dei seguenti composti un atomo non obbedisce alla regola dell'ottetto. Individuatelo e spiegate perché ciò accade: (a) $BeCl_2$; (b) ClO_2.

2C.14 In ciascuno dei seguenti composti un atomo non obbedisce alla regola dell'ottetto. Individuatelo e spiegate perché ciò accade: (a) SF_6; (b) BH_3.

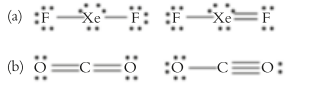
2C.15 Di seguito sono riportate due strutture di risonanza per ciascuna specie. Determinate la carica formale su ciascun atomo e, se possibile, individuate la struttura di Lewis cui compete energia minima per ogni specie.



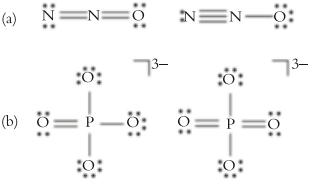
2C.16 Di seguito sono riportate due strutture di risonanza per ciascuna specie. Determinate la carica formale su ciascun atomo e, se possibile, individuate la struttura di Lewis cui compete energia minima per ogni specie.



2C.17 Nell'ambito di ciascuna coppia, individuate la struttura di Lewis che plausibilmente apporta il maggior contributo all'ibrido di risonanza e spiegate le ragioni della vostra scelta.



2C.18 Nell'ambito di ciascuna coppia, individuate la struttura di Lewis che plausibilmente apporta il maggior contributo all'ibrido di risonanza e spiegate le ragioni della vostra scelta.



CAPITOLO **2D**

Le proprietà dei legami

Che cosa tiene legati gli atomi in singole molecole?

Quali sono le caratteristiche dei legami covalenti?

Capitolo 2B I legami covalenti → **Capitolo 2D** Le proprietà dei legami

Le caratteristiche di un legame covalente tra due determinati atomi sono dovute principalmente alle proprietà degli atomi stessi, e variano solo di poco con le identità degli altri atomi presenti nella molecola. Di conseguenza, una volta che sappiamo quali sono gli atomi interessati, possiamo prevedere alcune caratteristiche di un legame con ragionevole certezza, indipendentemente dagli altri atomi presenti nella molecola. Per esempio, a condizione che l'ordine di legame sia lo stesso, lunghezza e forza del legame A—B sono approssimativamente le stesse a prescindere dalla molecola di cui esso fa parte. Di conseguenza, per capire le proprietà di una grande molecola, per esempio il modo con cui il DNA si replica e trasmette l'informazione genetica nelle nostre cellule, si può studiare il carattere dei legami C=O e N—H in composti molto più semplici, come la formaldeide, $H_2C{=}O$, e l'ammoniaca, NH_3.

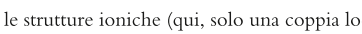
Un ulteriore aspetto da prendere in considerazione è il fatto che i legami ionici e i legami covalenti (trattati nei Capitoli 2A e 2B) rappresentano due modelli estremi del legame chimico, poiché la maggior parte dei legami effettivi si colloca in una posizione intermedia tra i covalenti puri e gli ionici puri. Quando parliamo di legami tra non metalli, il legame covalente può essere considerato un buon modello; quando in un composto semplice sono presenti un metallo e un non metallo, il modello applicabile è quello ionico. In molti composti, però, i legami sembrano avere proprietà che li collocano tra questi due estremi. È possibile descrivere tali legami più accuratamente perfezionando i due modelli fondamentali?

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le proprietà dei composti covalenti presentano notevoli variazioni, in parte dovute al modo in cui gli elettroni vengono condivisi nei legami covalenti. Queste variazioni, specialmente nella forza del legame, sono utilizzate per spiegare le proprietà fisiche e chimiche delle molecole.

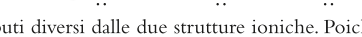
Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo conoscere l'andamento delle proprietà periodiche (Capitolo 1F), nonché il ruolo della condivisione delle coppie di elettroni nella formazione dei legami covalenti (Capitolo 2B).

2D.1 Correggiamo il modello covalente: l'elettronegatività

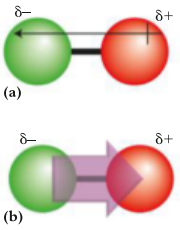
Una singola struttura di Lewis costituisce soltanto il primo passaggio quando si vuole descrivere una molecola che contiene legami covalenti. Questa descrizione può essere migliorata usando la risonanza per combinare vari contributi. Tutte le molecole possono essere considerate come ibridi di risonanza tra strutture covalenti pure e strutture ioniche pure, anche se soltanto in misura limitata. Per esempio, la struttura di una molecola Cl_2 può essere descritta così:



In questo caso le strutture ioniche (qui, solo una coppia locale, non un aggregato di moltissimi ioni) concorrono solo limitatamente all'ibrido di risonanza, perciò consideriamo il legame covalente quasi puro. Per di più le due strutture ioniche hanno la stessa energia e contribuiscono all'ibrido in misura uguale, per cui la carica media su ciascun atomo è zero. Al contrario, in una molecola composta da elementi differenti, per esempio HCl, la risonanza



riceve contributi diversi dalle due strutture ioniche. Poiché l'atomo di cloro presenta maggiore attrazione per gli elettroni rispetto all'idrogeno, la struttura che assegna al cloro la carica negativa, $H^+ :\ddot{Cl}:^-$, contribuisce in misura superiore rispetto a $H:^- \ddot{Cl}:^+$. Il risultato è che sull'atomo Cl si trova una piccola carica netta negativa, mentre sull'atomo H si addensa una carica netta positiva altrettanto piccola.



1

Le cariche nette (cioè la media risultante dalla risonanza) localizzate sugli atomi di HCl sono dette **cariche parziali**, e le rappresentiamo scrivendo $^{\delta+}$H–Cl$^{\delta-}$. Un legame in cui vi siano cariche parziali non nulle sugli atomi è detto **legame covalente polare**. I legami che congiungono atomi di elementi differenti sono tutti in qualche misura polari, mentre sono apolari quelli presenti nelle molecole e negli ioni biatomici omonucleari (costituiti dallo stesso elemento) perché, nonostante le strutture ioniche contribuiscano in una qualche misura, le cariche nette sugli atomi sono nulle.

Le cariche parziali sui due atomi di un legame covalente polare costituiscono un **dipolo elettrico**, l'insieme di una carica parziale positiva e di una uguale e contraria posta a breve distanza. In base alla convenzione originaria, un dipolo era rappresentato con una freccia che puntava verso la carica parziale negativa (**1a**); nella convenzione moderna, invece, la freccia punta verso la carica parziale positiva (**1b**). È chiaro che bisogna conoscere la convenzione che viene adottata. In questo libro adotteremo la convenzione moderna. La grandezza del dipolo elettrico, che è una misura dell'entità delle cariche parziali e della distanza a cui esse si trovano, è detta **momento di dipolo elettrico**, μ (la lettera greca mi), espressa in unità non-SI chiamate **debye** (D). Il debye è definito in modo che una singola carica negativa (un elettrone) distante 100 pm da una singola carica positiva (un protone) abbia un momento di dipolo di 4,80 D. Il momento di dipolo associato al legame H—Cl vale circa 1,1 D. Si può pensare che tale momento di dipolo abbia origine da una carica parziale di circa il 23% della carica elettronica sull'atomo Cl e da una carica parziale positiva equivalente su quello H.

Un legame covalente avrà carattere polare se uno dei due atomi esercita una maggiore attrazione per gli elettroni rispetto all'altro, in quanto è probabile che la coppia di elettroni legante si posizioni più vicino al primo atomo. Nel 1932 il chimico americano Linus Pauling propose una misura quantitativa di questa capacità di attrazione. Il potere attrattivo verso gli elettroni espresso da un atomo che faccia parte di una molecola si chiama **elettronegatività**, ed è indicato con il simbolo χ (la lettera greca chi). L'atomo di un elemento che manifesta elettronegatività superiore attrae maggiormente gli elettroni e tende ad allontanarli dall'atomo dell'elemento meno elettronegativo (Figura 2D.1). Pauling basò la sua scala sull'energia di dissociazione, D, dei legami A—A, B—B e A—B, espressa in elettronvolt, e definì la differenza di elettronegatività dei due elementi A e B come

$$|\chi_A - \chi_B| = \{D(\text{A—B}) - \tfrac{1}{2}[D(\text{A—A}) + D(\text{B—B})]\}^{1/2} \qquad (1)$$

Egli quindi assegnò valori di elettronegatività coerenti con tale equazione.

Una maniera più semplice di costruire la scala delle elettronegatività fu trovata da un altro chimico americano, Robert Mulliken, nel 1934. Secondo il suo approccio, l'elettronegatività è la media tra l'energia di ionizzazione (I) e l'affinità elettronica (E_a) dell'elemento (espresse entrambe in elettronvolt):

$$\chi = \tfrac{1}{2}(I + E_a) \qquad (2)$$

La definizione di Mulliken è logica, perché un atomo sarà più riluttante a cedere un elettrone se la sua energia di ionizzazione è elevata; inoltre, se è elevata l'affinità elettronica risulterà energeticamente favorevole l'aggiunta di elettroni all'atomo in esame. Gli elementi nei quali sono presenti entrambe queste proprietà sono poco inclini a cedere elettroni (nel senso che la perdita di elettroni richiede un notevole apporto di energia) e tendono, invece, ad acquistarli (nel senso che l'energia diminuisce quando ciò accade); perciò sono classificati come elettronegativi. Viceversa, un elemento per il quale sia l'energia di ionizzazione sia l'affinità elettronica sono modeste non avrà bisogno di molta energia per cedere elettroni e sarà poco incline ad acquistarne, perciò manifesterà elettronegatività bassa. I valori numerici calcolati secondo la definizione di Mulliken sono in ottimo accordo con quelli proposti da Pauling, che vengono impiegati in questo libro.

La Figura 2D.2 illustra la variazione dell'elettronegatività tra gli elementi dei gruppi principali della tavola periodica. Essendo l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica elevate nella porzione in alto a destra della tavola periodica (in prossimità del fluoro, escludendo i gas nobili), non sorprende che

O Il debye prende il nome dal chimico olandese Peter Debye, che effettuò ricerche importanti sui momenti di dipolo.

O L'unità SI del momento di dipolo è 1 C·m (1 coulomb metro). Si tratta del momento di dipolo del sistema costituito dalla carica di 1 C e dalla carica di –1 C distanti 1 m; 1 D = 3,336 × 10^{-30} C·m.

O L'energia di dissociazione, misura della forza dei legami, è discussa nel Paragrafo 2D.3.

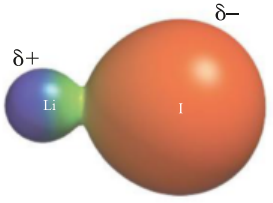


Figura 2D.1 L'elettronegatività di un elemento è il suo potere di attrarre gli elettroni quando fa parte di un composto. Il legame nello ioduro di litio ha, all'incirca, il 50% di carattere covalente e il 50% di carattere ionico. La figura rappresenta la densità elettronica di LiI: il colore rosso indica le regioni ricche di elettroni, il blu quelle elettron-povere. Il risultato di questo «tiro alla fune» è che l'atomo più elettronegativo (I) gode di una maggiore quota della coppia elettronica responsabile del legame covalente.

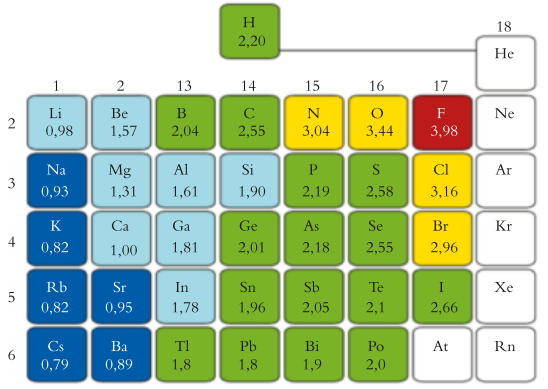


Figura 2D.2 La variazione dell'elettronegatività tra gli elementi dei gruppi principali (eccettuati i gas nobili). L'elettronegatività tende a essere elevata in vicinanza del vertice superiore destro della tavola periodica, bassa in corrispondenza del vertice inferiore sinistro. Gli elementi con bassa elettronegatività (per esempio, i metalli del blocco *s*) spesso sono detti «elettropositivi». In questo testo ci riferiremo sempre ai valori di Pauling riportati in questa figura.

gli elementi dotati dell'elettronegatività più spiccata siano azoto, ossigeno, bromo, cloro e fluoro.

Quando i due atomi impegnati da un legame manifestano una differenza di elettronegatività piccola, le cariche parziali risultano piccolissime, mentre, all'aumentare delle elettronegatività, crescono anche le cariche parziali. Se le elettronegatività differiscono di molto, allora uno degli atomi sarà in grado di assicurarsi la parte del leone nella condivisione della coppia elettronica, e la struttura ionica corrispondente contribuirà alla risonanza in misura elevata. Avendo in gran parte privato l'altro atomo della sua quota di elettroni, l'elemento altamente elettronegativo somiglia a un anione, mentre l'altro atomo somiglia a un catione. Diciamo che un legame di questo genere presenta un considerevole **carattere ionico**.

Non esiste un confine netto tra legami ionici e legami covalenti, ma una buona regola empirica è quella di assumere che una differenza di elettronegatività di circa 2 comporti un tale carattere ionico da poter considerare il legame come ionico (Figura 2D.3). Quando la differenza di elettronegatività è minore di circa 1,5, la descrizione covalente del legame è probabilmente quella più ragionevole. Per esempio, carbonio e ossigeno hanno elettronegatività rispettivamente 2,55 e 3,44, con una differenza di 0,89, perciò è opportuno considerare i legami C—O come covalenti polari. Tuttavia, ci sono eccezioni a queste linee guida. Per esempio, l'elettronegatività del magnesio è 1,31, e i legami Mg—Cl, con una differenza di 1,85, sono considerati ionici.

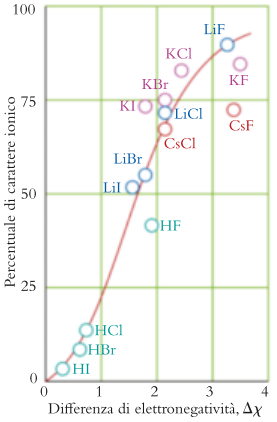


Figura 2D.3 La relazione esistente tra la percentuale del carattere ionico del legame e la differenza di elettronegatività, $\Delta\chi$, tra due atomi legati per alcuni alogenuri.

Autoesame 2D.1A In quale dei composti seguenti i legami hanno maggiore carattere ionico? (a) P_4O_{10}; (b) PCl_3.

[*Risposta*: (a)]

Autoesame 2D.1B In quale dei composti seguenti i legami hanno maggiore carattere ionico? (a) CO_2; (b) NO_2.

L'elettronegatività è una misura del potere di attrazione che un atomo esercita sugli elettroni di legame. Un legame covalente polare è un legame tra due atomi con cariche parziali originate dalla loro differenza di elettronegatività. La presenza di cariche parziali genera un momento di dipolo elettrico.

2D.2 Correggiamo il modello ionico: la polarizzabilità

Consideriamo ora un approccio diverso al legame ionico e vediamo come la sua descrizione può essere migliorata. Tutti i legami ionici hanno un certo carattere covalente. Per analizzare come si origina il carattere covalente consideriamo un anione monoatomico (per esempio, Cl^-) vicino a un catione (per esempio, Na^+). Mentre la carica positiva del catione attrae gli elettroni dell'anione, la nu-

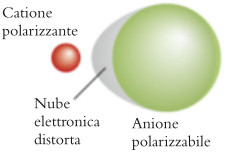


Figura 2D.4 Quando un catione piccolo e con carica elevata si trova vicino a un anione grande, la nube elettronica di quest'ultimo viene distorta in un processo detto polarizzazione. La sfera verde rappresenta la forma dell'anione in assenza del catione. L'ombra grigia mostra la distorsione dell'anione per effetto della carica positiva del catione.

be elettronica sferica dell'anione si distorce in direzione del catione. Possiamo considerare tale distorsione come la tendenza di una coppia elettronica a spostarsi nella regione internucleare e a formare un legame covalente (Figura 2D.4). I legami ionici acquistano carattere covalente crescente all'aumentare della distorsione della nube elettronica dell'anione.

Atomi e ioni che possono subire con facilità una distorsione considerevole sono definiti altamente **polarizzabili**. Un anione sarà, prevedibilmente, molto polarizzabile se è grande, come lo ioduro, I^-. In un anione così grande il nucleo esercita solo un debole controllo sugli elettroni più esterni perché la carica nucleare effettiva percepita dagli elettroni di valenza è relativamente piccola (Capitolo 1E). Ciò rende agevole la distorsione della nube elettronica e lo ione è altamente polarizzabile. I cationi, che hanno meno elettroni degli atomi progenitori, non sono significativamente polarizzabili poiché i restanti elettroni sperimentano una carica nucleare effettiva maggiore e, di conseguenza, sono saldamente trattenuti dal nucleo.

Atomi e ioni in grado di causare una forte distorsione si definiscono dotati di elevato **potere polarizzante**. Ci si attende che un catione sia altamente polarizzante se è piccolo e ha una carica elevata, come il catione Al^{3+}. Un raggio piccolo implica che un catione di carica elevata possa accostarsi molto all'anione ed esercitare in tal modo un'attrazione considerevole sui suoi elettroni. I composti costituiti da un catione piccolo e fortemente carico e da un anione grande e fortemente polarizzabile tendono a manifestare nel loro legame un considerevole carattere covalente.

Spostandosi da sinistra a destra lungo i periodi, i cationi divengono più piccoli e più carichi, quindi più fortemente polarizzanti. Per esempio, Be^{2+} è più fortemente polarizzante di Li^+, e Mg^{2+} lo è più di Na^+. D'altra parte, discendendo lungo i gruppi, i cationi divengono più voluminosi e quindi meno fortemente polarizzanti. Per esempio, Na^+ è meno fortemente polarizzante di Li^+, e Mg^{2+} lo è meno di Be^{2+}. Possiamo ora renderci conto che, aumentando il potere polarizzante da Li^+ a Be^{2+}, ma diminuendo da Be^{2+} a Mg^{2+}, dovrà verificarsi una certa somiglianza (in rapporto al potere polarizzante) tra Li^+ e Mg^{2+}, che si trovano vicini lungo la diagonale. Ci si possono attendere tali analogie di proprietà tra altri elementi vicini nel senso della diagonale. Queste analogie sottolineano la relazione diagonale nella tavola periodica introdotta nel Capitolo 1F.

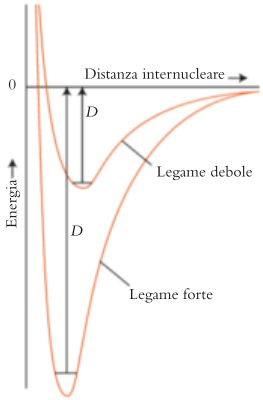


Figura 2D.5 La variazione dell'energia di una molecola biatomica con la distanza internucleare nel caso di legami deboli e forti. L'energia di dissociazione è una misura della profondità della buca di potenziale. (In realtà occorre tener conto della piccola energia al punto zero della molecola in vibrazione, per cui l'energia di dissociazione è leggermente minore della profondità della buca.)

Autoesame 2D.2A In quale tra i composti NaBr e $MgBr_2$ i legami manifestano il più accentuato carattere covalente?

[*Risposta*: $MgBr_2$]

Autoesame 2D.2B In quale tra i composti CaS e CaO i legami manifestano il più accentuato carattere covalente?

I composti costituiti da cationi fortemente polarizzanti e da due anioni fortemente polarizzabili manifestano nei loro legami un significativo carattere covalente.

2D.3 La forza dei legami

La forza di un legame chimico trova la sua misura nell'**energia di dissociazione**, *D*, l'energia necessaria a separare gli atomi legati. Sul diagramma dell'energia potenziale di una molecola biatomica in funzione della distanza internucleare l'energia di dissociazione è espressa dalla distanza tra il fondo della buca di energia e l'energia degli atomi separati (Figura 2D.5). In questo tipo di scissione del legame ciascun atomo conserva uno dei due elettroni di legame. Per esempio, $H{-}Cl(g) \rightarrow \cdot H(g) + \cdot Cl(g)$. Un'energia di dissociazione elevata implica una buca di potenziale profonda e, di conseguenza, un legame forte che, per essere scisso, richiede una notevole quantità di energia. Il più forte legame conosciuto tra due atomi non metallici è il triplo legame nel monossido di carbonio, la cui energia di dissociazione ammonta a ben 1062 $kJ \cdot mol^{-1}$. Uno dei legami più deboli è quello tra gli atomi di iodio nella molecola di iodio, la cui energia di dissociazione vale solo 139 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Tabella 2D.1

Energie di dissociazione del legame di molecole biatomiche

Molecola	Energia di dissociazione del legame/(kJ·mol^{-1})
H_2	424
N_2	932
O_2	484
CO	1062
F_2	146
Cl_2	230
Br_2	181
I_2	139
HF	543
HCl	419
HBr	354
HI	287

Tabella 2D.2

Energie medie di dissociazione del legame

Legame	Energia media di dissociazione del legame/(kJ·mol^{-1})	Legame	Energia media di dissociazione del legame/(kJ·mol^{-1})
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C⋯C*	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	270
C—N	305	N—Cl	200
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

* Nel benzene.

Le Tabelle 2D.1 e 2D.2 riportano un elenco di valori dell'energia di dissociazione. I valori riportati nella Tabella 2D.1 sono le energie di dissociazione reali di numerosi legami in molecole biatomiche. I valori della Tabella 2D.2 sono valori *medi* dell'energia di dissociazione relativi a un certo numero di molecole diverse in cui tali legami sono presenti. In una molecola poliatomica la forza effettiva di un legame dipende dagli altri atomi presenti, ma tale dipendenza non è, di norma, molto elevata; per una discussione di carattere generale può essere utile disporre di valori medi, caratteristici di un certo legame in qualsiasi molecola esso si trovi. Per esempio, la forza riportata per il legame singolo C—O è quella mediamente misurabile in un gruppo di molecole organiche quali il metanolo (CH_3—OH), l'etanolo (CH_3CH_2—OH) e l'etere dimetilico (CH_3—O—CH_3). Pertanto i valori della Tabella 2D.2 vanno considerati tipici piuttosto che accurati per una particolare molecola.

L'andamento della forza dei legami illustrato nelle tabelle trova in parte spiegazione nella struttura di Lewis delle molecole. Consideriamo, per esempio, le molecole biatomiche dell'azoto, dell'ossigeno e del fluoro (Figura 2D.6). Si noti come si indebolisce la forza del legame con il diminuire dell'ordine di legame, da 3 in N_2 a 1 in F_2. Il triplo legame dell'azoto è all'origine dell'inerzia richiamata all'inizio del capitolo. Un legame multiplo è quasi sempre più forte di uno semplice, perché a legare gli atomi, in questo caso, vi sono più elettroni. Un triplo legame tra due atomi è sempre più forte del doppio legame tra gli stessi atomi, e quello doppio è sempre più forte del legame singolo (sempre tra gli stessi due atomi). Tuttavia, un doppio legame tra due atomi di carbonio non ha una forza doppia rispetto al legame singolo, così come il triplo legame non vale, in fatto di forza, tre legami singoli. Vediamo, per esempio, che l'energia di dissociazione media del legame doppio C=C è 612 kJ·mol^{-1}, mentre sono necessari 696 kJ·mol^{-1} per scindere due legami singoli C—C; analogamente, l'energia di dissociazione media del legame triplo C≡C è 837 kJ·mol^{-1}, mentre ci vorrebbero 1044 kJ·mol^{-1} per scindere tre legami singoli C—C (Figura 2D.7). All'origine di queste differenze vi è in parte la repulsione tra le coppie di elettroni che costituiscono i legami multipli, per cui ciascuna coppia non ha di fatto la stessa efficienza legante che avrebbe in un legame singolo.

I valori della Tabella 2D.2 mettono in luce gli effetti della risonanza sulla forza del legame. Per fare un esempio, la forza di un legame carbonio-carbonio nel benzene è intermedia tra quella del legame singolo e quella del legame doppio. La risonanza distribuisce il carattere di legame multiplo tra tutti gli atomi: la conseguenza è che i legami originariamente semplici risultano rafforzati e quelli originariamente doppi risultano indeboliti. L'effetto netto complessivo è la stabilizzazione della molecola.

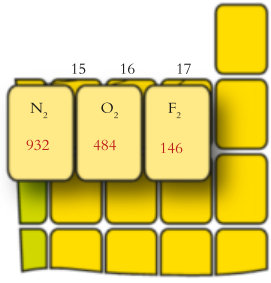


Figura 2D.6 L'energia di dissociazione del legame, in kilojoule per mole di molecole di N_2, O_2 e F_2. Si noti come si indeboliscono i legami nel passare dal triplo legame di N_2 a quello semplice di F_2.

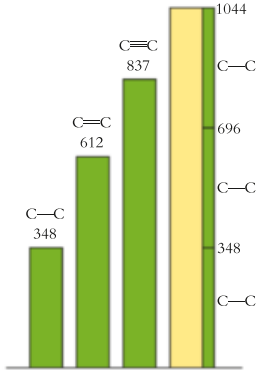


Figura 2D.7 La forza (in kilojoule per mole) dei legami semplici e multipli tra due atomi di carbonio. Si noti che, per quanto riguarda gli atomi di carbonio, il doppio legame non ha la forza doppia di un legame semplice, così come il triplo legame non ha la forza tripla di un legame semplice, come mostrato nella quarta colonna.

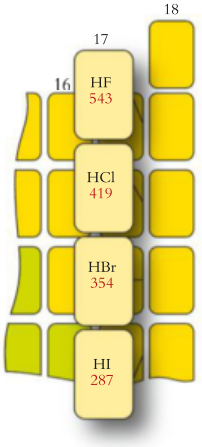
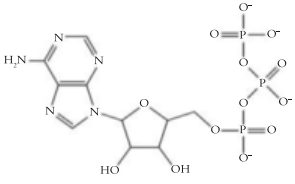


Figura 2D.8 L'energia di dissociazione del legame nelle molecole degli alogenuri di idrogeno (in kilojoule per mole di molecole). I legami si indeboliscono via via che l'atomo dell'alogeno diviene più grande.

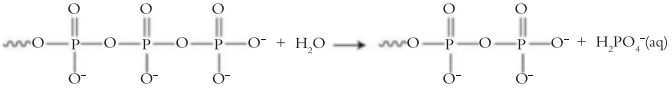
La presenza di coppie solitarie può influire sulla forza dei legami. Le coppie solitarie si respingono a vicenda e, se si trovano su atomi contigui, tale repulsione può indebolire il legame. La repulsione tra coppie solitarie contribuisce a spiegare perché il legame in F_2 è più debole che in H_2: quest'ultima molecola non possiede coppie solitarie.

Dal canto loro anche i raggi atomici contribuiscono a determinare l'andamento della forza dei legami. Se i nuclei degli atomi legati non sono in grado di avvicinarsi troppo alla coppia elettronica che li congiunge, il legame risulterà debole. Tra gli alogenuri di idrogeno, per esempio, la forza del legame diminuisce da HF a HI, come mostra la Figura 2D.8. La forza del legame tra l'idrogeno e gli elementi del gruppo 14 diminuisce anch'essa discendendo lungo il gruppo (Figura 2D.9). Tale indebolimento del legame va in parallelo con la diminuzione di stabilità degli idruri lungo il gruppo. Il metano, CH_4, si può conservare indefinitamente all'aria a temperatura ordinaria. Il silano, SiH_4, al contatto con l'aria si infiamma. Lo stannano, SnH_4, si decompone in stagno e idrogeno. Il piombano, PbH_4, non è mai stato preparato, se non forse in tracce.



2 ATP

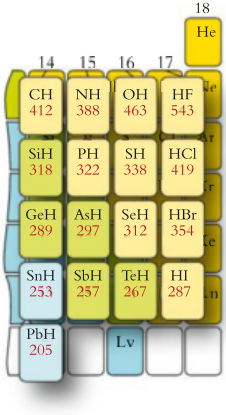
Le forze relative dei legami sono importanti per comprendere il modo in cui il nostro corpo utilizza l'energia per alimentare il cervello e i muscoli. Un esempio è rappresentato dall'adenosina trifosfato, ATP (**2**), che è presente in tutte le cellule viventi. La parte trifosfato della molecola è una catena di tre gruppi fosfato, uno dei quali viene rimosso in una reazione con l'acqua. La scissione del legame P—O dell'ATP richiede solo 276 $kJ \cdot mol^{-1}$, mentre la formazione del nuovo legame P—O in $H_2PO_4^-$ rilascia 350 $kJ \cdot mol^{-1}$. Come risultato, la conversione di ATP in adenosina difosfato (ADP) secondo la reazione



(dove le linee ondeggiate indicano il resto della molecola) rilascia energia, che è utilizzata per promuovere i processi cellulari che la richiedono.

Strettamente legata alla forza del legame è la rigidità del legame stesso, cioè la resistenza che il legame oppone allo stiramento e alla contrazione: i legami forti sono, normalmente, più rigidi di quelli deboli. Questa caratteristica del legame è studiata mediante la spettroscopia infrarossa (IR), come illustrato nelle Tecniche principali 1, e permette di identificare i composti.

La forza del legame tra due atomi è misurata dall'energia di dissociazione del legame stesso: quanto maggiore è questa energia, tanto più forte è il legame. La forza del legame aumenta con il carattere multiplo, diminuisce con l'aumentare del numero di coppie solitarie sugli atomi contigui e diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici.



2D.4 La lunghezza dei legami

La **lunghezza del legame** è la distanza tra i centri di due atomi congiunti da un legame covalente e corrisponde alla distanza internucleare misurata al minimo dell'energia potenziale per i due atomi in esame (vedi Figura 2D.5). La lunghezza dei legami contribuisce a determinare la grandezza e la forma complessive della molecola. La trasmissione dell'informazione ereditaria da parte del DNA, per esempio, dipende dalla lunghezza dei legami, dato che i due filamenti a doppia elica devono combaciare come le tessere di un puzzle (vedi Capitolo 11E). La lunghezza dei legami risulta altrettanto decisiva ai fini dell'azio-

Figura 2D.9 L'energia di dissociazione relativa ai legami tra l'idrogeno e gli elementi del blocco *p*. La forza dei legami diminuisce discendendo lungo i vari gruppi, mentre le dimensioni degli atomi aumentano.

Tabella 2D.3

Lunghezze del legame media ed effettiva

Legame	Lunghezza media del legame/pm	Molecola	Lunghezza effettiva del legame/pm
C—H	109	H_2	74
C—C	154	N_2	110
C=C	134	O_2	121
C···C*	139	F_2	142
C≡C	120	Cl_2	199
C—O	143	Br_2	228
C=O	112	I_2	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N=O	120		

* Nel benzene.

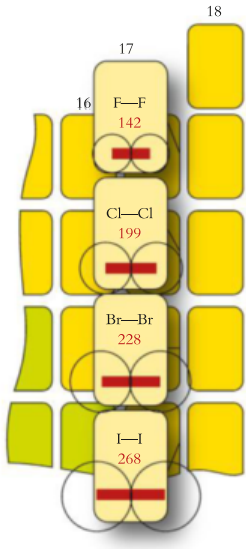


Figura 2D.10 La lunghezza del legame (in picometri) delle molecole biatomiche degli alogeni. Con l'aumentare del raggio atomico la lunghezza del legame aumenta discendendo lungo il gruppo.

ne enzimatica, in quanto solo una molecola che abbia la forma e le dimensioni giuste sarà capace di adattarsi al sito attivo della molecola dell'enzima (vedi Capitolo 7E). Le lunghezze dei legami sono determinate sperimentalmente o per via spettroscopica (Tecniche principali 1) o tramite la diffrazione dei raggi X (Tecniche principali 3).

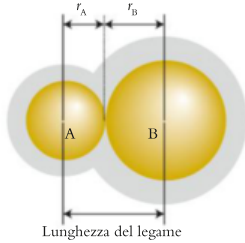
Come mostra la **Tabella 2D.3**, la lunghezza del legame tra gli elementi del periodo 2 rientra di norma nel campo 100-150 pm. I legami tra atomi pesanti tendono a essere più lunghi di quelli tra atomi leggeri, in quanto i primi possiedono raggio maggiore dei secondi (**Figura 2D.10**). *I legami multipli sono più corti di quelli semplici tra gli stessi due elementi*, perché gli elettroni leganti aggiuntivi attraggono i nuclei con più forza e avvicinano maggiormente gli atomi: si confrontino le lunghezze dei vari legami carbonio-carbonio nella Tabella 2D.3. Si può anche osservare l'effetto «mediatore» della risonanza: la lunghezza del legame carbonio-carbonio nel benzene è intermedia tra quella del legame singolo e quella del doppio legame di una struttura di Kekulé (ma più vicina a quella di un doppio legame).

Da questi dati si possono trarre alcune regole piuttosto utili, di validità generale. Per esempio, per quanto concerne i legami tra atomi degli stessi due elementi, *quanto più il legame è forte, tanto più esso è corto*. In definitiva, un triplo legame C≡C è insieme più forte e più corto di un doppio legame C=C; in modo analogo, un doppio legame C=O è nel contempo più forte e più breve di un legame singolo C—O.

Proprio come le forze dei legami tra gli stessi tipi di atomi hanno approssimativamente gli stessi valori anche se i legami si trovano in molecole diverse, così anche i raggi atomici sono simili in qualsiasi molecola gli atomi si trovino. Quindi, ciascun atomo fornisce alla lunghezza del legame un contributo caratteristico, chiamato **raggio covalente** (**Figura 2D.11**); la lunghezza del legame è data approssimativamente dalla somma dei raggi covalenti dei due atomi (**3**). La lunghezza del legame O—H nell'etanolo, per esempio, è pari alla somma dei raggi covalenti di H e di O, 37 + 66 pm = 103 pm. Il valore esatto da utilizzare dipende, però, dall'ordine di legame: nella Figura 2D.11 si può osservare anche che il raggio covalente di un atomo che partecipa a un legame multiplo è minore di quello relativo al legame singolo dello stesso atomo.

Di regola i raggi covalenti diminuiscono muovendo da sinistra verso destra lungo il periodo, e la ragione è la stessa che vale per i raggi atomici (Capitolo 1F): l'aumento della carica nucleare effettiva fa sì che gli elettroni siano più attratti dal nucleo e che l'atomo divenga più compatto. Come i raggi atomici, i raggi covalenti aumentano discendendo lungo un gruppo perché, di periodo in periodo, gli elettroni di valenza occupano gusci sempre più distanti dal nucleo e meglio schermati dal nocciolo interno di elettroni.

Il raggio covalente di un atomo è il contributo che questo fornisce alla lunghezza del legame covalente; per stimare la lunghezza dei legami nelle molecole si sommano i raggi covalenti degli atomi interessati.



3 Raggi covalenti

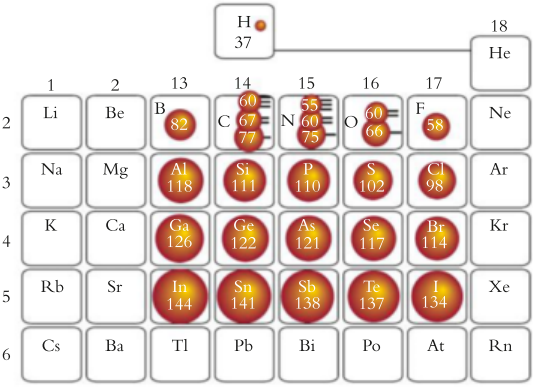


Figura 2D.11 Il raggio covalente dell'idrogeno e degli elementi del blocco *p* (in picometri). Dove compare più di un valore ci si riferisce ai legami semplici, doppi e tripli. Il raggio covalente tende ad accorciarsi avvicinandosi al fluoro. La lunghezza del legame corrisponde approssimativamente alla somma dei raggi covalenti dei due atomi partecipanti.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che l'elettronegatività è un'importante proprietà di un elemento, che permette di stabilire quale atomo, in un legame, possiede la quota maggiore della coppia elettronica condivisa. I legami chimici possono variare da covalenti puri a ionici puri. Avete visto che le forze dei legami hanno approssimativamente gli stessi valori anche in molecole diverse e che ciascun atomo fornisce un contributo caratteristico alle lunghezze dei legami.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Spiegare il concetto di elettronegatività e utilizzarlo per stabilire la polarità di un legame (Paragrafo 2D.1).
- ☐ **2.** Spiegare come si usa la risonanza per migliorare la descrizione di un legame covalente introducendovi il carattere ionico (Paragrafo 2D.1).
- ☐ **3.** Stimare la prevalenza di carattere ionico o covalente in un legame (Autoesami 2D.1 e 2D.2).
- ☐ **4.** Spiegare come si usa il concetto di polarizzabilità per migliorare la descrizione di un legame ionico (Paragrafo 2D.2).
- ☐ **5.** Prevedere e spiegare l'andamento periodico della polarizzabilità degli anioni e del potere polarizzante dei cationi (Paragrafo 2D.2).
- ☐ **6.** Prevedere e spiegare lunghezza e forza relative dei legami (Paragrafi 2D.3, 2D.4).

CAPITOLO 2D Esercizi

2D.1 Disponete i seguenti elementi in ordine di elettronegatività crescente: antimonio, stagno, selenio e indio.

2D.2 Disponete i seguenti elementi in ordine di elettronegatività crescente: iodio, zolfo, bromo, ossigeno e arsenico.

2D.3 Quale di questi composti contiene legami prevalentemente ionici? (a) BBr_3; (b) $BaBr_2$; (c) $BeBr_2$.

2D.4 Quale di questi composti contiene legami prevalentemente ionici? (a) $CaCl_2$; (b) CsCl; (c) CCl_4.

2D.5 Per ciascuna coppia individuate il composto i cui legami manifestano maggiore carattere ionico: (a) HCl o HI; (b) CH_4 o CF_4; (c) CO_2 o CS_2.

2D.6 Per ciascuna coppia individuate il composto i cui legami manifestano maggiore carattere ionico: (a) PH_3 o NH_3; (b) SO_2 o NO_2; (c) SF_6 o IF_5.

2D.7 La solubilità in acqua dei composti tende a diminuire con l'aumentare del carattere covalente dei legami. In base ai valori di elettronegatività, prevedete quale dei seguenti composti è più solubile in acqua: (a) $AlCl_3$ o KCl; (b) MgO o BaO.

2D.8 In base ai valori di elettronegatività, prevedete quale dei seguenti composti è più solubile in acqua (vedi Esercizio 2D.7): (a) LiI o MgI_2; (b) CaS o CaO.

2D.9 Disponete i cationi Rb^+, Be^{2+} e Sr^{2+} in ordine di potere polarizzante crescente e giustificate la disposizione scelta.

2D.10 Disponete i cationi K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} e Cs^+ in ordine di potere polarizzante crescente e giustificate la disposizione scelta.

2D.11 Disponete gli anioni Cl^-, Br^-, N^{3-} e O^{2-} in ordine di polarizzabilità crescente ed esponete le ragioni della scelta.

2D.12 Disponete gli anioni N^{3-}, O^{2-}, Cl^- e Br^- in ordine di polarizzabilità crescente ed esponete le ragioni della scelta.

2D.13 Disponete le molecole o gli ioni indicati in ordine di lunghezza del legame *decrescente*: (a) legame CO in CO, CO_2, CO_3^{2-}; (b) legame SO in SO_2, SO_3, SO_3^{2-}; (c) legame CN in HCN, CH_2NH, CH_3NH_2. Spiegate il vostro ragionamento.

2D.14 Disponete le molecole o gli ioni indicati secondo l'ordine di legame decrescente: (a) legame NO in NO, NO_2, NO_3^-; (b) legame CC in C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6; (c) legame CO in CH_3OH, CH_2O, CH_3OCH_3. Spiegate il vostro ragionamento.

2D.15 Quale molecola avrebbe, secondo voi, il legame CX più forte (dove X indica un alogeno): (a) CF_4, (b) CCl_4, o (c) CBr_4? Motivate la vostra scelta.

2D.16 Quale molecola avrebbe, secondo voi, il legame CN più forte: (a) $NHCH_2$, (b) NH_2CH_3, o (c) HCN? Motivate la vostra scelta.

2D.17 Sulla base delle informazioni fornite nella Figura 2D.11, stimate la lunghezza dei legami: (a) CO in CO_2; (b) CO e CN nell'urea, $OC(NH_2)_2$; (c) OCl in HClO; (d) NCl in NOCl.

2D.18 Sulla base delle informazioni fornite nella Figura 2D.11, stimate la lunghezza dei legami: (a) CO nella formaldeide, H_2CO; (b) CO nell'etere dimetilico, CH_3OCH_3; (c) CO nel metanolo, CH_3OH; (d) CS nel metantiolo, CH_3SH.

2D.19 Sulla base dei raggi covalenti della Figura 2D.11, calcolate la lunghezza del legame nelle molecole seguenti. Giustificate l'andamento messo in evidenza dai valori calcolati: (a) CF_4; (b) SiF_4; (c) SnF_4.

2D.20 Sulla base dei raggi covalenti della Figura 2D.11, calcolate la lunghezza dei legami tra atomi di azoto nelle seguenti molecole. Giustificate l'andamento messo in evidenza dai valori calcolati: (a) idrazina, H_2NNH_2; (b) idruro di azoto, HNNH; (c) N_3^-.

CAPITOLO **2E**

Il modello VSEPR

Che cosa tiene legati gli atomi in singole molecole?

Che cosa determina la forma delle molecole?

Capitolo 2B I legami covalenti → **Capitolo 2E** Il modello VSEPR

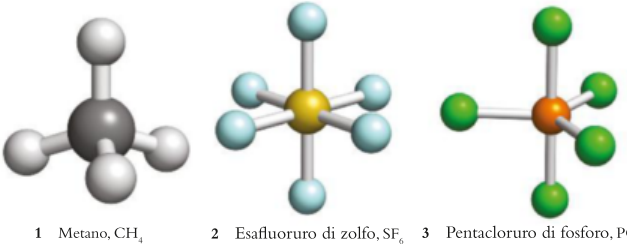
Perché dobbiamo conoscere queste cose? La forma delle molecole ne determina il sapore, l'odore e l'azione farmacologica, e riveste un ruolo fondamentale nelle reazioni indispensabili alla vita. Influisce anche sulle proprietà dei materiali intorno a noi, per esempio sul loro stato di aggregazione e sulla loro solubilità.

Che cosa dobbiamo già sapere? Il modello VSEPR estende il concetto di strutture di Lewis (Capitolo 2B), mentre la trattazione delle molecole polari sviluppa gli argomenti sui legami polari descritti nel Capitolo 2D.

Le strutture di Lewis mostrano semplicemente i legami tra gli atomi e la presenza di coppie solitarie senza fornire un'indicazione della disposizione tridimensionale degli atomi nello spazio. In questo capitolo svilupperemo le idee di Lewis per poter prevedere la forma delle molecole semplici.

2E.1 Il modello VSEPR elementare

Prendiamo in considerazione una molecola costituita da un atomo centrale al quale si legano tutti gli altri atomi. Molte molecole di questo tipo si presentano nella forma delle figure geometriche illustrate nella Figura 2E.1; per esempio, CH_4 (**1**) è tetraedrico, SF_6 (**2**) è ottaedrico e PCl_5 (**3**) è bipiramide triangolare.



1 Metano, CH_4 **2** Esafluoruro di zolfo, SF_6 **3** Pentacloruro di fosforo, PCl_5

In un certo numero di casi gli **angoli di legame**, cioè gli angoli formati dai segmenti che congiungono i centri degli atomi adiacenti, sono determinati dalla simmetria della molecola; questi angoli sono mostrati nella Figura 2E.1. Così, gli angoli HCH in CH_4 sono di 109,5° (l'«angolo tetraedrico»), gli angoli FSF

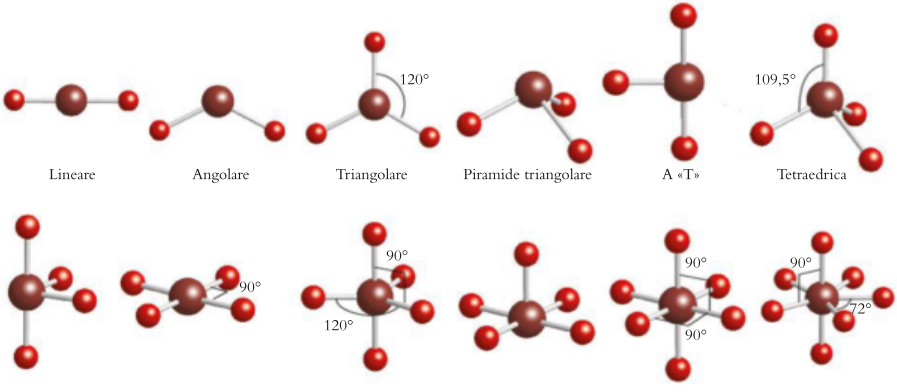


Figura 2E.1 Nome e forma delle molecole semplici, con i loro angoli di legame. Non vengono mostrate le coppie solitarie di elettroni, poiché non vanno prese in considerazione nel riconoscere la forma della molecola.

in SF_6 sono di 90° e di 180°, e gli angoli ClPCl in PCl_5 sono di 90°, 120° e 180°. Le molecole che non mostrano una delle forme geometriche i cui angoli di legame siano determinati dalla simmetria presentano angoli che si devono determinare sperimentalmente. L'angolo di legame HOH di H_2O, per esempio, è misurato in 104,5°, e l'angolo HNH della molecola a piramide triangolare NH_3 è misurato in 107°. La principale tecnica di determinazione degli angoli di legame nelle molecole di piccole dimensioni è la spettroscopia, soprattutto quella rotazionale e quella vibrazionale; la diffrazione dei raggi X si applica alle molecole più grandi. La conoscenza delle forme delle molecole e dei loro angoli di legame può essere di cruciale importanza nella progettazione di farmaci con l'ausilio di tecniche computazionali (vedi Scheda 2E.1).

SCHEDA 2E.1 Le frontiere della chimica I farmaci scoperti e i farmaci progettati

La ricerca di nuovi farmaci si affida non solo alla competenza dei chimici, ma anche alle capacità di biologi, etnobotanici e ricercatori medici. Dato che esistono molti milioni di composti, richiederebbe troppo tempo iniziare dagli elementi, combinarli in vario modo e poi saggiare i composti. I chimici preferiscono partire dalla *scoperta del farmaco*, cioè dall'identificazione e, possibilmente, dalla modificazione dei farmaci promettenti già noti. Altrimenti essi scelgono la via della *progettazione razionale del farmaco*, cioè l'identificazione delle caratteristiche di un enzima, di un virus, di un batterio o di un parassita bersaglio e l'ideazione di nuovi composti in grado di reagire con esse.

Nella scoperta del farmaco il chimico comincia in genere dallo studio di composti che sono già noti per il loro valore medicinale. Un percorso proficuo è quello di trovare un *prodotto naturale*, un composto organico presente in natura, di cui sono note le caratteristiche curative. La natura è il migliore dei chimici di sintesi e comprende miliardi di prodotti chimici capaci di soddisfare altrettante necessità. Il problema è trovare quei composti che possiedono qualità curative. Sostanze di questo tipo si possono trovare in diversi modi: con la raccolta «alla cieca», casuale, di campioni che verranno poi saggiati, oppure mediante la raccolta di specifici campioni riconosciuti efficaci dai guaritori indigeni.

Osservando le proprietà delle piante e degli animali si può orientare meglio la ricerca casuale (Figura 1). Per esempio, se certi tipi di frutti rimangono freschi, mentre altri marciscono, si può pensare che i primi contengano agenti antifungini. Un esempio di questo approccio è fornito dalla raccolta dei tunicati (le ascidie) e delle spugne dei Caraibi. Si prelevano i campioni dalle navi di ricerca, poi li si esamina per rivelarne l'eventuale attività antivirale o antitumorale nel laboratorio chimico della nave. Il farmaco antivirale didemnina-C e quello antitumorale briostatina 1 sono stati scoperti in organismi marini.



Figura 1 Una biologa esamina una pianta in una foresta pluviale sudamericana. La pianta produce sostanze chimiche che saranno studiate per il loro valore medicinale. (Gary Retherford/Science Source.)

Questo percorso «guidato» richiede un minor numero di campioni da saggiare, perché il chimico opera su un farmaco nativo e l'antica dottrina guida la chimica moderna. Spesso il gruppo di ricerca comprende un etnobotanico, uno specialista in specie vegetali usate dalla medicina popolare. Questo metodo permette di risparmiare tempo e può portare benefici economici ai guaritori e ai loro paesi. Tra i farmaci scoperti in questo modo vi sono vari antitumorali e antimalarici, coagulanti del sangue, antibiotici e medicine per curare il cuore e l'apparato digerente.

Una volta stabilite la formula empirica e quella molecolare dei composti attivi, se ne ricerca la formula di struttura e a quel punto può avere inizio il lavoro di sintesi. Il chimico può identificare i composti che nel materiale manifestano efficacia medicinale e trovare il modo di *sintetizzarli*, cioè prepararli in laboratorio, per consentirne la produzione in grandi quantitativi.

Nella progettazione razionale dei farmaci il chimico inizia dal tumore o dall'organismo che il farmaco è destinato a sradicare. I processi che si svolgono negli organismi viventi dipendono praticamente tutti da specifici *enzimi*, un tipo di proteine costituite da grandissime molecole specificamente sagomate. Di solito l'enzima contiene un *sito attivo*, al quale possono adattarsi, e reagire, solo determinate molecole. Se è possibile riconoscere gli enzimi che controllano la crescita dei parassiti o dei batteri e se ne può stabilire la forma, si riesce spesso a progettare composti capaci di adattarsi ai siti attivi e bloccarne le reazioni. Il chimico che sceglie questa strada comincia individuando gli enzimi cruciali del batterio o del parassita e procede determinando la struttura molecolare dell'enzima stesso. Per progettare molecole idonee, per la loro struttura, ad adattarsi al sito attivo dell'enzima si ricorre a un programma informatico. Si investigano le relazioni struttura-attività (SAR) al fine di scoprire quali sono gli aspetti strutturali importanti per l'attività del farmaco. Si sintetizzano i nuovi composti e se ne saggiano gli effetti diretti e collaterali.

Come potreste contribuire?

Nonostante i numerosi farmaci già noti vi è ancora un enorme bisogno di specifici agenti chemioterapici caratterizzati da scarsi effetti collaterali. Inoltre, la comparsa di ceppi batterici resistenti agli antibiotici richiede la messa a punto di nuovi metodi di scoperta dei farmaci.

Esercizi correlati: 2.29 e 2.44.

(*segue*)

SCHEDA 2E.1 (*continua*)

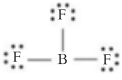
Ulteriori letture

I. Chopra, "The 2012 Garrod Lecture: Discovery of antibacterial drugs in the 21st century," *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, vol. 68, 2013, pp. 496–505. W.H. Gerwick e B.S. Moore, "Lessons from the past and charting the future of marine natural products drug discovery and chemical biology," *Chemistry & Biology*, vol. 19, 2012, pp. 85–98. J.W.-H. Li e J.C. Vederas, "Drug discovery and natural products: End of an era or an endless frontier?" *Science*, vol. 325, pp. 161–165 [10 luglio 2009]. D. Camp, "Discovery and development of natural compounds into medicinal products," *Drugs of the future*, vol. 38, 2013, pp. 245–256.

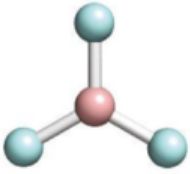
L'idea del modello VSEPR fu proposta inizialmente dai chimici britannici Nevil Sidgwick e Herbert Powell, ed è stata poi elaborata dal chimico canadese Ronald Gillespie.



4 Cloruro di berillio, $BeCl_2$



5 Trifluoruro di boro, BF_3



6 Trifluoruro di boro, BF_3

Le strutture di Lewis (Capitoli 2B e 2C) sono solo rappresentazioni delle connessioni tra gli atomi e della disposizione degli elettroni intorno a essi. Il **modello della repulsione tra coppie di elettroni del guscio di valenza** (modello VSEPR) estende la teoria di Lewis aggiungendo regole che giustificano la forma delle molecole e spiegano gli angoli di legame.

Regola 1: le regioni ad alta densità elettronica (coppie di legame e coppie solitarie sull'atomo centrale) si respingono a vicenda e, per ridurre al minimo le repulsioni, si dispongono il più possibile lontane le une dalle altre, pur mantenendo la stessa distanza dall'atomo centrale (Figura 2E.2).

Queste disposizioni «più distanti» forniscono l'**assetto elettronico** della molecola. Una volta che tale assetto è stato identificato, notiamo dove si situano gli atomi e determiniamo la forma della molecola, prendendo come riferimento la Figura 2E.1. Si noti che nel denominare la forma molecolare si considerano solamente le posizioni degli atomi, non quelle delle coppie solitarie eventualmente presenti sull'atomo centrale, anche se queste influiscono sulla forma molecolare.

Una molecola che ha due soli atomi congiunti con quello centrale è, per esempio, $BeCl_2$; la sua struttura di Lewis è $:\ddot{Cl}-Be-\ddot{Cl}:$, e non vi sono coppie solitarie sull'atomo centrale. Per disporsi il più lontano possibile, le due coppie leganti si collocano su lati opposti rispetto all'atomo Be, per cui l'assetto elettronico risulta lineare. Dato che ciascun atomo Cl si pone da parti opposte rispetto all'atomo Be, il modello VSEPR prevede per la molecola $BeCl_2$ una forma lineare, con un angolo di legame di 180° (**4**). Questa forma trova conferma sperimentale.

La molecola del trifluoruro di boro, BF_3, possiede la struttura di Lewis riportata in (**5**), con tre coppie leganti sull'atomo centrale e nessuna coppia solitaria. Secondo il modello VSEPR, per trovarsi alla massima distanza reciproca le tre coppie leganti devono disporsi ai vertici di un triangolo equilatero, perciò l'assetto elettronico è triangolare planare. Poiché a ciascuna coppia legante è fissato un atomo di fluoro, la molecola di BF_3 sarà triangolare planare (**6**), con i tre angoli FBF tutti di 120°, come si conferma sperimentalmente.

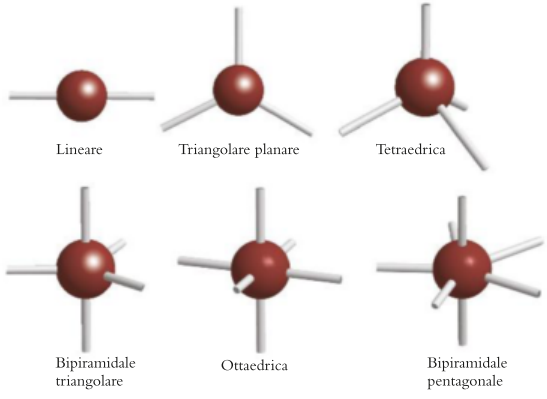
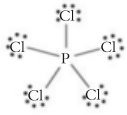


Figura 2E.2 Le posizioni che le regioni di elevata concentrazione elettronica (atomi e coppie solitarie), in numero da due a sette, assumono intorno all'atomo centrale. Le regioni sono rappresentate da segmenti che partono dall'atomo centrale. Servitevi di questo disegno per identificare la disposizione degli elettroni nella molecola e poi della Figura 2E.1 per riconoscere la forma della molecola in base alla posizione degli atomi. La disposizione delle sette regioni nella bipiramide pentagonale non è univoca: vi sono diverse altre disposizioni dotate di energia pressoché identica.

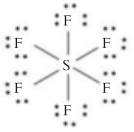
Il metano, CH_4, ha quattro coppie leganti che si dipartono dall'atomo centrale; esse saranno più distanti disponendosi ai vertici di un tetraedro regolare intorno all'atomo C. L'assetto elettronico è dunque tetraedrico e, dato che ciascuna coppia legante termina su un atomo H, anche la forma della molecola lo è (vedi **1**), con angoli di legame di 109,5°. Le misure sperimentali lo confermano.

Nella molecola del pentacloruro di fosforo, PCl_5 (**7**), vi sono sull'atomo centrale cinque coppie leganti e nessuna coppia solitaria. Secondo il modello VSEPR le cinque coppie e i rispettivi atomi sono alla massima distanza reciproca in un assetto a bipiramide triangolare. In questo assetto tre atomi (gli atomi «equatoriali») sono disposti ai vertici di un triangolo equilatero, con angoli di legame di 120°, mentre gli altri due (gli atomi «assiali») si trovano sopra e sotto il piano del triangolo, ciascuno a 90° rispetto agli atomi equatoriali (come in **3**). La forma prevista per questa molecola è pertanto una bipiramide triangolare, e ciò ha trovato conferma sperimentale.



7 Pentacloruro di fosforo, PCl_5

La molecola dell'esafluoruro di zolfo, SF_6, ha sei atomi legati a quello centrale S, a sua volta privo di coppie solitarie (**8**). Secondo il modello VSEPR l'assetto elettronico è ottaedrico: quattro coppie ai vertici di un quadrato sul piano equatoriale e le due rimanenti sopra e sotto il piano del quadrato (vedi Figura 2E.2). A ciascuna coppia elettronica è legato un atomo F, per cui sarà ottaedrica anche la molecola, con angoli di legame di 90° o 180°. Anche questa previsione trova conferma sperimentale.



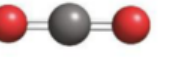
8 Esafluoruro di zolfo, SF_6

In una molecola dotata di geometria ottaedrica regolare, tutti e sei gli atomi terminali sono tra loro equivalenti.

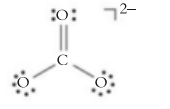
La seconda regola del modello VSEPR riguarda il modo di considerare i legami multipli.

Regola 2: un legame multiplo viene trattato come una singola regione a elevata concentrazione elettronica.

In altre parole, le due coppie elettroniche di un doppio legame rimangono insieme e respingono congiuntamente gli altri legami o le coppie solitarie. Analoga è la situazione nel caso del triplo legame. Per esempio, la molecola del diossido di carbonio, $\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}$, possiede una struttura lineare simile a quella di $BeCl_2$, pur essendo i legami doppi (**9**). In (**10**) si riporta una delle strutture di risonanza dello ione carbonato, CO_3^{2-}; le due coppie di elettroni del doppio legame vanno trattate come un insieme unitario, e la forma risultante è triangolare planare (**11**). Poiché ciascun legame agisce come un'unica entità, nel contare il numero delle regioni ad alta densità elettronica non si fa altro che contare il numero di atomi congiunti all'atomo centrale e aggiungervi il numero delle coppie solitarie.

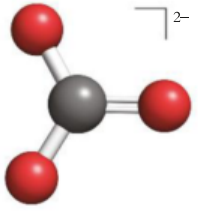


9 Diossido di carbonio, CO_2

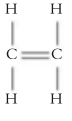


10 Ione carbonato, CO_3^{2-}

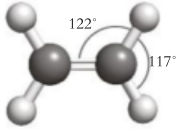
Quando sono presenti più atomi in posizione «centrale», il legame intorno a ciascuno di essi si considera in modo indipendente. Per esempio, per prevedere la forma della molecola di etene (etilene), $CH_2{=}CH_2$, consideriamo ciascun atomo di carbonio separatamente. Dalla struttura di Lewis (**12**) si nota che ciascun atomo di carbonio ha tre regioni ad alta concentrazione di elettroni (due legami singoli e uno doppio). L'assetto elettronico intorno a ciascun atomo di carbonio è quindi triangolare planare. Ci sono due atomi di idrogeno e uno di carbonio legati a ciascun atomo «centrale» di C. E ci si attende che i legami HCH e HCC disegnino angoli di 120° (**13**); ciò trova conferma sperimentale (gli angoli effettivi sono di 117° e 122°, rispettivamente). I dati sperimentali mostrano inoltre che tutti e sei gli atomi giacciono sullo stesso piano.



11 Ione carbonato, CO_3^{2-}



12 Etene, C_2H_4



13 Etene, C_2H_4

ESEMPIO 2E.1 **Prevedere la forma di una molecola semplice**

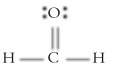
La conoscenza della forma di una molecola è particolarmente importante in biologia molecolare, dove tale caratteristica può determinare la funzione della molecola stessa. Spesso le forme delle molecole di grandi dimensioni possono essere previste a partire dallo studio di molecole più semplici, come il metanale (formaldeide, $H_2C{=}O$), che un tempo veniva utilizzato come conservante per i campioni biologici. Si suggerisca la forma della molecola di metanale.

PREVISIONE Il carbonio forma di regola quattro legami. L'atomo C centrale nel metanale ha quattro legami, quindi in questa molecola non ci dovrebbero essere coppie solitarie di elettroni sull'atomo centrale.

STRATEGIA Si disegna la struttura di Lewis identificando l'assetto elettronico intorno all'atomo centrale (nella fattispecie, l'atomo di carbonio). Si tratta il legame multiplo come un sistema unitario, poi si identifica la forma complessiva della molecola (riferendosi, se occorre, alla Figura 2E.2).

RISOLUZIONE

Scriviamo la struttura di Lewis della molecola.

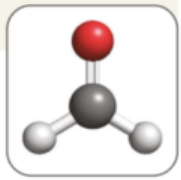




Identifichiamo l'assetto elettronico intorno all'atomo centrale.

Triangolare planare: l'assetto elettronico consiste in tre regioni ad alta densità elettronica e, per minimizzare le repulsioni, adotta una configurazione triangolare planare.

Riconosciamo la disposizione degli atomi intorno a ciascun atomo di C.



Triangolare planare: dato che non ci sono coppie solitarie di elettroni, la forma complessiva è triangolare planare.

CONCLUSIONE Come previsto, la molecola non ha coppie elettroniche solitarie sull'atomo centrale. D'ora in poi, ogni volta



che vi imbatterete in un gruppo X Y in una molecola, per quanto esso possa essere complicato, potrete prevedere che la struttura intorno all'atomo C sarà triangolare planare.

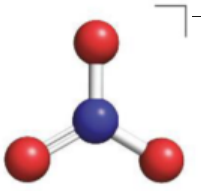
Autoesame 2E.1A Prevedete la forma della molecola del pentafluoruro di arsenico, AsF_5.

[*Risposta:* Bipiramidale triangolare]

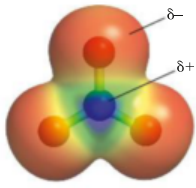
Autoesame 2E.1B Prevedete la forma della molecola dell'etino (acetilene), $HC{\equiv}CH$.

Esercizi correlati 2E.3, 2E.4

Poiché nell'ambito del modello VSEPR i legami singoli e multipli si trattano come se fossero equivalenti, non ha più importanza quale delle strutture di Lewis che contribuiscono alla risonanza prendiamo in considerazione. Per esempio, dato che lo ione nitrato è descritto da strutture di risonanza che presentano tre le-



14 Ione nitrato, NO_3^-



15 Ione nitrato, NO_3^-

gami intorno all'atomo N centrale (Capitolo 2B), possiamo prevedere che esso avrà una struttura triangolare planare (**14**).

Le moderne tecniche computazionali forniscono ulteriori informazioni sulla distribuzione degli elettroni nelle molecole. Un tipo particolare di rappresentazione molecolare mostra la forma della distribuzione elettronica e viene chiamato **isosuperficie di densità**. La combinazione tra isosuperficie di densità e calcoli dei potenziali elettrostatici genera una **mappa di potenziale elettrostatico** (o **superficie di potenziale elettrostatico**), in cui il potenziale elettrico netto viene calcolato in ciascun punto della superficie ed è rappresentato con colori diversi (**15**): il colore blu in un punto indica un potenziale relativo positivo, dovuto a un nucleo carico positivamente; il colore rosso indica il contrario. Come potete vedere, benché la distribuzione elettronica in NO_3^- sia piuttosto complessa, tutte e tre le regioni di legame appaiono uguali.

Riflessione Potete pensare a un modo di presentare la teoria VSEPR che non abbia nulla a che fare con le strutture di Lewis?

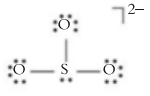
Secondo il modello VSEPR, le regioni a elevata densità elettronica assumono le posizioni che rendono massima la loro distanza reciproca; le coppie elettroniche di un legame multiplo vanno considerate come un insieme unitario. La forma della molecola si identifica poi in base alla collocazione relativa degli atomi.

2E.2 Molecole che presentano coppie solitarie sull'atomo centrale

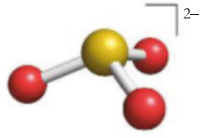
È spesso utile impiegare la «formula VSEPR» generica AX_nE_m per identificare le varie combinazioni di atomi e di coppie solitarie legate all'atomo centrale: A rappresenta l'atomo centrale, X un atomo a esso legato ed E una coppia solitaria. Le molecole dotate di uguale formula VSEPR hanno essenzialmente lo stesso assetto elettronico e la stessa forma; riconoscendo la formula si potrà immediatamente prevedere la forma (ma non necessariamente gli esatti valori degli angoli di legame che non sono governati dalla simmetria). Per esempio, la molecola BF_3, che reca tre atomi di fluoro e nessuna coppia solitaria intorno a B, esemplifica la specie AX_3. Lo ione solfito, SO_3^{2-} (**16**), che ha una coppia solitaria sull'atomo S, è un esempio di specie AX_3E, così come lo è NH_3.

Se l'atomo centrale non ha coppie solitarie (molecola AX_n), ogni regione di elevata concentrazione elettronica termina con un atomo, per cui la forma della molecola riproduce l'assetto elettronico. Abbiamo visto esempi di questo tipo di molecole nel Paragrafo 2E.1 ($BeCl_2$, BF_3, CH_4, PCl_5 e SF_6). Se invece sono presenti coppie solitarie, la forma della molecola differisce dall'assetto elettronico, poiché nel definire la forma si considerano esclusivamente le posizioni degli atomi. Per esempio, adottando l'assetto tetraedrico le quattro regioni a elevata concentrazione elettronica di SO_3^{2-} si dispongono alla massima distanza (vedi Figura 2E.2), ma la *forma* dello ione è descritta soltanto dalla posizione degli atomi, non dalla coppia solitaria, e poiché solo tre delle posizioni tetraedriche sono occupate da atomi, SO_3^{2-} avrà la forma di una piramide a base triangolare (**17**). La regola da ricordare è:

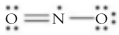
Regola 3: tutte le regioni ad alta densità elettronica, siano esse coppie di legame o coppie solitarie, entrano nella definizione dell'assetto elettronico, ma la forma della molecola è determinata soltanto dalla posizione degli atomi.



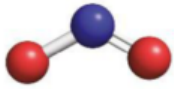
16 Ione solfito, SO_3^{2-}



17 Ione solfito, SO_3^{2-}



18 Diossido d'azoto, NO_2



19 Diossido d'azoto, NO_2

Un singolo elettrone spaiato sull'atomo centrale costituisce anch'esso una regione a elevata densità elettronica; nel determinare la forma della molecola è trattato allo stesso modo di una coppia solitaria. Per esempio, radicali come NO_2 contengono un singolo elettrone non legante, per cui NO_2 (**18**) presenta un assetto elettronico triangolare planare (comprendendo l'elettrone spaiato su N), mentre la forma della molecola, cioè la disposizione dei suoi atomi, è angolare (**19**).

ESEMPIO 2E.2 **Prevedere la forma di una molecola contenente coppie solitarie sull'atomo centrale**

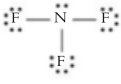
La forma delle molecole semplici è spesso di grande importanza per determinare le loro proprietà fisiche; proseguendo il vostro studio della chimica vi renderete conto di quanto sia importante sapere se una molecola è planare o no. Prevedete l'assetto elettronico e la forma della molecola del trifluoruro di azoto, NF_3.

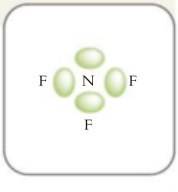
PREVISIONE La formula ricorda quella dell'ammoniaca, NH_3, che adotta la geometria di una piramide a base triangolare, quindi per NF_3 dovremmo attenderci la stessa geometria.

STRATEGIA Per quanto concerne l'assetto elettronico, si disegna la struttura di Lewis e poi si stabilisce, in base al modello VSEPR, come sono disposte intorno all'atomo centrale le coppie leganti e quelle solitarie (se necessario, si consulti la Figura 2E.2). Dalla disposizione degli atomi si riconosce la forma della molecola, come nella Figura 2E.1.

RISOLUZIONE

Disegniamo la struttura di Lewis.





Contiamo i legami e le coppie solitarie intorno all'atomo centrale.

L'atomo centrale N presenta una sola coppia solitaria e tre legami, corrispondenti a quattro regioni di elevata densità elettronica.

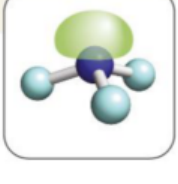
Individuiamo l'assetto elettronico.

Tetraedrico.



Riconosciamo la forma considerando solamente gli atomi.

I tre atomi legati a N formano una piramide a base triangolare.



Si noti che solo in questo tipo di rappresentazione si mette esplicitamente in evidenza la coppia solitaria.

CONCLUSIONE Le misurazioni spettroscopiche confermano la prevista forma a piramide a base triangolare di NF_3. Il valore sperimentale dell'angolo di legame è 102°.

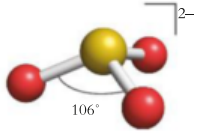
Autoesame 2E.2A Prevedete (a) l'assetto elettronico; (b) la forma della molecola IF_5.

[*Risposta*: (a) Ottaedrico; (b) piramide a base quadrata]

Autoesame 2E.2B Prevedete (a) l'assetto elettronico; (b) la forma della molecola SO_2.

Esercizi correlati 2E.5-2E.16

Fino a questo momento abbiamo ammesso che le coppie solitarie equivalessero ai legami, ma è proprio così? Abbiamo previsto, per esempio, che l'assetto elettronico dello ione SO_3^{2-} sia tetraedrico, per cui ci dovremmo attendere angoli di legame OSO di 109,5°. Sperimentalmente, invece, si constata che lo ione solfito ha sì forma di piramide a base triangolare, ma gli angoli di legame non superano 106° (**20**). Questi dati sperimentali indicano che il modello VSEPR, così come lo abbiamo applicato, è incompleto e va perfezionato.



20 Ione solfito, SO_3^{2-}

Per giustificare il fatto che nelle molecole in cui sono presenti coppie solitarie gli angoli di legame hanno di solito valori minori del previsto, il modello VSEPR ammette che le coppie solitarie esercitino una repulsione superiore a quella esercitata dalle coppie leganti. Vale a dire, le coppie solitarie spingono gli atomi legati all'atomo centrale ad avvicinarsi tra loro. Una possibile spiegazione di questo effetto è che la nube elettronica solitaria può distribuirsi su un volume più grande di quello occupato da una coppia di legame, dato che la coppia di legame (o le coppie di legame nel caso di legami multipli) è vincolata a due atomi piuttosto che a uno solo (Figura 2E.3). In definitiva, il modello VSEPR fornisce previsioni ragionevolmente affidabili se si adotta la regola seguente.

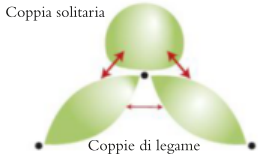


Figura 2E.3 Una possibile spiegazione del maggior effetto repulsivo delle coppie solitarie rispetto alle coppie di legame. La coppia solitaria è meno vincolata rispetto a quella di legame, quindi si appropria di uno spazio maggiore; le coppie di legame (insieme con i loro atomi) si allontanano dalla coppia solitaria per attenuare la repulsione di cui risentono e ciò comporta una moderata compressione dell'angolo di legame.

Regola 4: le intensità delle repulsioni sono nell'ordine: coppia solitaria-coppia solitaria > coppia solitaria-coppia di legame > coppia di legame-coppia di legame.

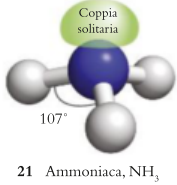
A causa della loro repulsione reciproca, la minima energia si consegue quando le coppie solitarie si distanziano il più possibile le une dalle altre. L'energia è minima anche quando gli atomi legati a quello centrale si distanziano quanto più possibile dalle coppie solitarie, anche se ciò potrebbe avvicinare gli atomi tra loro.

Il modello così perfezionato giustifica l'angolo di legame nello ione solfito AX_3E. Le coppie elettroniche adottano l'assetto tetraedrico intorno all'atomo S, ma la coppia solitaria esercita un più intenso effetto repulsivo sugli elettroni di legame, costringendo gli atomi O ad avvicinarsi leggermente. La conseguenza di questa modificazione è che l'angolo OSO si riduce dai 109,5° del tetraedro regolare a 106°. Si noti che il modello VSEPR è in grado di prevedere il senso della distorsione, ma non la sua misura effettiva. Si può prevedere che in una specie AX_3E qualsiasi l'angolo XAX sarà minore di 109,5°, ma non si può indicarne il valore effettivo; questo andrà misurato sperimentalmente o calcolato risolvendo numericamente l'equazione di Schrödinger tramite un calcolatore.

Autoesame 2E.3A (a) Indicate la formula VSEPR della molecola NH_3. Prevedete (b) il suo assetto elettronico, (c) la sua forma.

[*Risposta*: (a) AX_3E; (b) tetraedrico; (c) piramide a base triangolare (**21**), angolo HNH minore di 109,5°]

Autoesame 2E.3B (a) Indicate la formula VSEPR dello ione ClO_2^-. Prevedete (b) il suo assetto elettronico, (c) la sua forma.



21 Ammoniaca, NH_3

La Regola 4 permette di stabilire la posizione nella quale si troverà ogni coppia solitaria. Per fare un esempio, l'assetto elettronico di una molecola o di uno io-

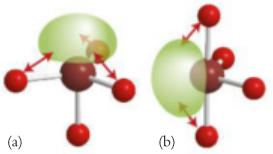


Figura 2E.4 (a) Una coppia solitaria in posizione assiale si trova vicina a tre atomi disposti equatorialmente. (b) Se invece si trova in posizione equatoriale, una coppia solitaria è vicina a due soli atomi. Il secondo assetto risulta pertanto più favorevole.

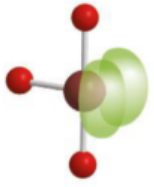


Figura 2E.5 Due coppie solitarie in una molecola AX_3E_2 adottano posizioni equatoriali, allontanandosi leggermente l'una dall'altra. Di conseguenza la molecola assume approssimativamente una forma a T.

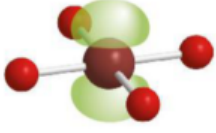


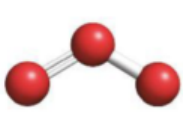
Figura 2E.6 La disposizione quadrata planare degli atomi assunta dalle molecole AX_4E_2: le due coppie solitarie sono alla massima distanza se si posizionano su lati opposti rispetto all'atomo centrale.

ne AX_4E, come IF_4^+, è quello della bipiramide triangolare, ma la coppia solitaria potrebbe sistemarsi in due diverse posizioni.

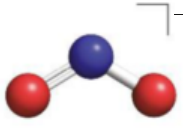
- Una **coppia solitaria assiale** sarà disposta sull'asse della molecola, da dove respingerà con forza le tre coppie di elettroni dei legami equatoriali, che si trovano a 90° rispetto alla posizione assiale.
- Al contrario, una **coppia solitaria equatoriale** giacerà lungo l'equatore della molecola, sopra un piano perpendicolare all'asse molecolare, da dove respingerà con forza solo le coppie di elettroni dei due legami assiali (Figura 2E.4).

La minima energia si consegue pertanto quando la coppia solitaria è equatoriale, il che comporta una forma della molecola «a cavalletto». Anche una molecola AX_3E_2, per esempio ClF_3, avrà un assetto elettronico a bipiramide triangolare, ma due delle coppie sono solitarie e si distanzieranno al massimo occupando due delle tre posizioni equatoriali (che sono poste a 120°), allontanandosi leggermente l'una rispetto all'altra. Il risultato sarà una molecola a T (Figura 2E.5). Se le coppie solitarie avessero occupato le posizioni assiali, si sarebbero trovate ad angoli di 90° dalle posizioni equatoriali, ma ciò avrebbe prodotto una repulsione maggiore. Consideriamo ora una molecola AX_4E_2, che presenta un assetto ottaedrico delle coppie elettroniche, due delle quali solitarie. Queste si trovano alla massima distanza quando sono collocate l'una di fronte all'altra, per cui la molecola avrà una forma planare, quadrata (Figura 2E.6).

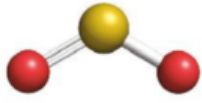
Le molecole di uguale formula VSEPR hanno tutte la stessa forma generale, anche se gli angoli di legame possono differire leggermente. Per fare un esempio, O_3 è una specie AX_2E , il cui assetto elettronico è triangolare planare, mentre la forma della molecola risulta angolare (**22**). L'angolo di legame in O_3 è di 116,8°, leggermente inferiore al valore di 120° previsto per una molecola triangolare planare. Lo ione nitrito, NO_2^-, ha la stessa formula VSEPR generale (con un angolo di legame di 116°) e la stessa forma (**23**); lo stesso vale per il diossido di zolfo, SO_2 (**24**), che ha un angolo di legame di 119,5°. Quando la differenza energetica tra due possibili strutture è minima si registrano alcune eccezioni; lo stesso accade quando l'atomo centrale è così grande che le sue coppie solitarie hanno un effetto molto scarso sulla forma della molecola. Per esempio, lo ione $SeCl_6^-$ è ottraedrico, anche se l'atomo Se ha una coppia solitaria accanto alle sei coppie coinvolte nei legami con atomi Cl.



22 Ozono, O_3



23 Ione nitrito, NO_2^-



24 Diossido di zolfo, SO_2

IN PRATICA... **2E.1 Come applicare il modello VSEPR**

Il fondamento concettuale

Le regioni a elevata concentrazione elettronica, siano esse costituite da legami o da coppie solitarie legate all'atomo centrale, si dispongono in maniera tale da rendere minima la repulsione reciproca.

Il procedimento

Il procedimento generale per prevedere la forma delle molecole segue le quattro regole della teoria VSEPR.

Fase 1 Rappresentando la struttura di Lewis della molecola, si stabilisce quante coppie leganti e coppie solitarie sono presenti intorno all'atomo centrale.

Fase 2 Si identifica l'assetto elettronico, considerando sia le coppie leganti sia quelle solitarie e trattando ogni legame multiplo come uno semplice (vedi Figura 2E.2).

Fase 3 Si determina la collocazione degli atomi e si classifica la forma della molecola (secondo la Figura 2E.1). La forma molecolare descrive unicamente le posizioni degli atomi, non quelle delle coppie solitarie.

Fase 4 Si distorce la molecola in modo che le coppie solitarie si distanzino il più possibile l'una dall'altra e dalle coppie di legame. La repulsione segue l'ordine

coppia solitaria-coppia solitaria > coppia solitaria-coppia di legame > coppia di legame-coppia di legame

L'Esempio 2E.3 illustra l'applicazione del procedimento.

ESEMPIO 2E.3 **La previsione della forma di una molecola**

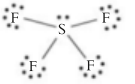
Non sempre è possibile prevedere la forma di una molecola a partire dalla sua formula chimica; persino molecole molto semplici possono avere forme sorprendenti. Si preveda la forma della molecola del tetrafluoruro di zolfo, SF_4.

PREVISIONE Si potrebbe supporre che SF_4 abbia una geometria tetraedrica. Tuttavia, bisogna anche tener presente che lo zolfo è in grado di avere un guscio di valenza espanso (Capitolo 2C). Per prevedere la forma di SF_4 è necessario seguire i passaggi descritti nell'inserto «In pratica…» 2E.1.

STRATEGIA Si segue il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» 2E.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si decide quante coppie leganti e quante coppie solitarie sono presenti intorno all'atomo centrale, disegnando la struttura di Lewis della molecola.



Ciascun atomo F dovrebbe avere tre coppie elettroniche solitarie, lasciando quattro atomi e una coppia solitaria sull'atomo S centrale.

Fase 2 Si stabilisce l'assetto elettronico attorno all'atomo centrale, considerando le coppie solitarie e gli atomi.



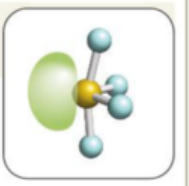
Ci sono cinque regioni ad alta densità elettronica (quattro legami e una coppia solitaria) sull'atomo S; perciò l'assetto elettronico è quello della bipiramide triangolare.

Fase 3 Si posizionano gli atomi e si identifica la forma della molecola: AX_4E.



Per minimizzare la repulsione tra le coppie elettroniche, la coppia solitaria occuperà una posizione equatoriale. In questa fase SF_4 ha una forma a cavalletto.

Fase 4 Si tiene conto delle distorsioni, per far sì che le coppie solitarie si dispongano il più lontano possibile sia l'una dall'altra sia dalle coppie leganti.



Gli atomi si allontanano leggermente dalla coppia solitaria.

È utile sapere che... nella struttura di Lewis qui sopra sono state mostrate tutte le coppie solitarie, ma ai fini della previsione della forma di una molecola è sufficiente disegnare solo quelle sull'atomo centrale.

CONCLUSIONE La forma a cavalletto leggermente piegato è quella trovata sperimentalmente.

Autoesame 2E.4A Prevedete la forma dello ione I_3^-.

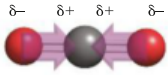
[*Risposta*: Lineare]

Autoesame 2E.4B Prevedete la forma della molecola del tetrafluoruro di xenon, XeF_4.

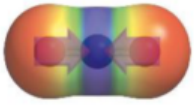
Esercizi correlati 2E.17-2E.24

In una molecola che ha sull'atomo centrale coppie solitarie o un elettrone isolato gli elettroni di valenza contribuiscono alla disposizione degli elettroni intorno all'atomo centrale, ma ai fini dell'identificazione della forma vengono presi in considerazione solo gli atomi legati. Le coppie solitarie distorcono la forma di una molecola in modo da ridurre la repulsione tra coppie solitarie e coppie di legame.

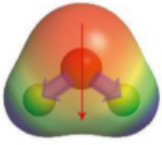
2E.3 Le molecole polari



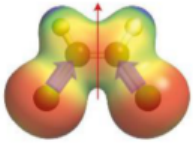
25 Diossido di carbonio, CO_2



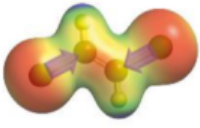
26 Diossido di carbonio, CO_2



27 Acqua, H_2O



28 *cis*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$



29 *trans*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$

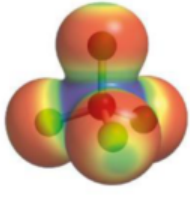
Abbiamo visto nel Capitolo 2B che un *legame* covalente polare nel quale gli elettroni non sono equamente distribuiti produce un momento di dipolo non nullo. Una **molecola polare** è una *molecola* caratterizzata da un momento di dipolo risultante non nullo. Sono polari tutte le molecole biatomiche se sono polari i loro legami. Una molecola HCl, con il suo legame covalente polare ($^{\delta+}H—Cl^{\delta-}$), è polare. Il suo momento di dipolo 1,1 D è tipico delle molecole biatomiche polari (Tabella 2E.1). Tutte le molecole biatomiche costituite da atomi di elementi differenti sono almeno lievemente polari. Una **molecola apolare** non ha momento di dipolo elettrico. Le **molecole biatomiche omonucleari**, cioè contenenti atomi del medesimo elemento, quali O_2, N_2 e Cl_2, sono apolari, perché apolare è il loro legame.

Una molecola poliatomica può essere apolare nonostante i suoi legami siano polari. Per esempio, nel diossido di carbonio, una molecola lineare, i due momenti di dipolo $^{\delta+}C—O^{\delta-}$ si orientano in senso opposto e quindi si elidono (**25**). Di conseguenza, CO_2 è una molecola apolare. La conclusione è illustrata dalla mappa del potenziale elettrostatico (**26**). Al contrario, i due momenti di dipolo $^{\delta+}H—O^{\delta-}$ di H_2O sono orientati a 104,5° l'uno rispetto all'altro e non si elidono, perciò la molecola H_2O è polare (**27**), proprietà alla quale si deve in buona parte la sua attitudine di solvente nei confronti dei composti ionici.

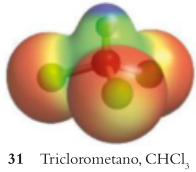
Riflessione Siete in grado di giustificare l'ultima affermazione?

Come emerge dal confronto tra CO_2 e H_2O, la forma della molecola poliatomica incide sulle proprietà polari. Questa affermazione è valida anche per molecole più complesse. Per esempio, nel *cis*-dicloroetene (**28**) e nel *trans*-dicloroetene (**29**) gli atomi e i legami sono gli stessi, ma nel secondo i legami C—Cl sono orientati in senso contrario e i dipoli (orientati lungo i legami C—Cl) si elidono. Di conseguenza, mentre il *cis*-dicloroetene è polare, il *trans*-dicloroetene non lo è.

Se i quattro atomi legati a quello centrale in una struttura tetraedrica sono uguali, come avviene nel tetraclorometano (tetracloruro di carbonio), CCl_4 (**30**), i momenti di dipolo si elidono e la molecola risulta apolare. Se, però, uno o più atomi vengono sostituiti da atomi differenti, come avviene nel triclorometano (cloroformio), $CHCl_3$, oppure da coppie solitarie, come in NH_3, allora i momenti di dipolo associati ai legami non saranno più uguali e non si elideranno completamente. Pertanto la molecola $CHCl_3$ (**31**) sarà polare.



30 Tetraclorometano, CCl_4



31 Triclorometano, $CHCl_3$

Tabella 2E.1

Momenti di dipolo di alcune molecole

Molecola	Momento di dipolo/D	Molecola	Momento di dipolo/ D
HF	1,91	PH_3	0,58
HCl	1,08	AsH_3	0,20
HBr	0,80	SbH_3	0,12
HI	0,42	O_3	0,53
CO	0,12	CO_2	0
ClF	0,88	BF_3	0
NaCl*	9,00	CH_4	0
CsCl*	10,42	*cis*-CHCl=CHCl	1,90
H_2O	1,85	*trans*-CHCl=CHCl	0
NH_3	1,47		

*Per coppie di ioni in fase gassosa, non per il solido ionico.

La Figura 2E.7 riepiloga le strutture delle molecole semplici che determinano la loro natura polare o apolare.

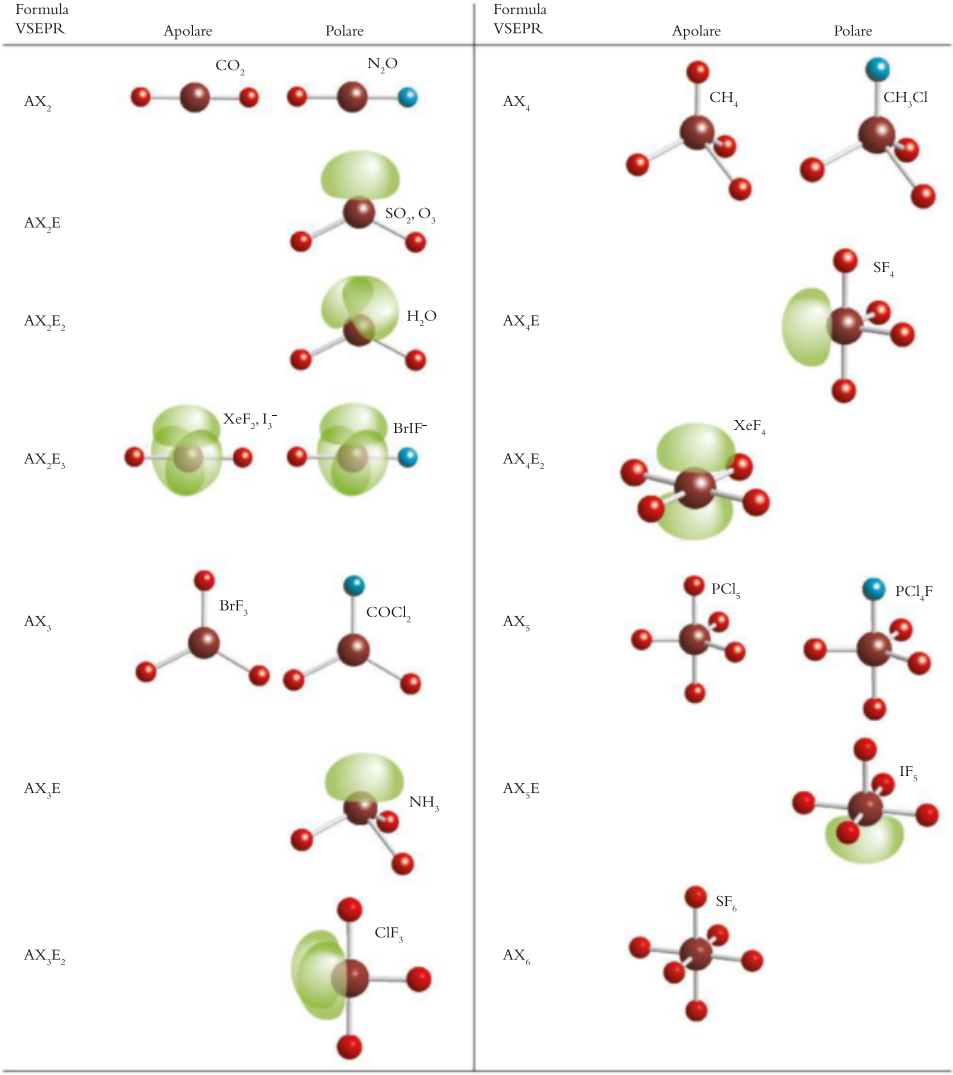


Figura 2E.7 Le disposizioni di atomi che danno origine a molecole polari e apolari. Nella formula VSEPR, A indica l'atomo centrale, X un atomo a esso legato, E una coppia solitaria. Gli atomi identici sono dello stesso colore, mentre quelli colorati diversamente appartengono a elementi differenti. I lobi in verde rappresentano coppie solitarie.

ESEMPIO 2E.4 **La previsione del carattere polare delle molecole**

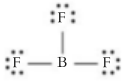
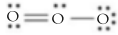
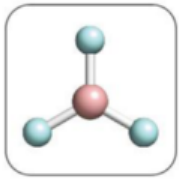
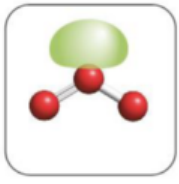
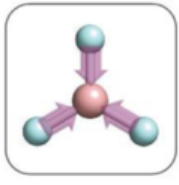
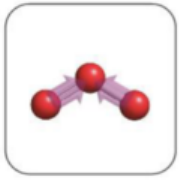
Poiché la polarità di una molecola influisce sulle sue proprietà fisiche, per poter prevedere in che modo una molecola potrà interagire con altre è necessario sapere se essa è polare o apolare. Si preveda se (a) la molecola del trifluoruro di boro, BF_3, e (b) quella dell'ozono, O_3, hanno carattere polare.

PREVISIONE I legami in BF_3 sono molto polari, al contrario di quelli in O_3; è quindi prevedibile che BF_3 sia polare e O_3 sia invece apolare. Tuttavia, è la for-

ma della molecola a determinare la sua polarità, e quindi prima di poter fare una previsione corretta è necessario individuare la forma di BF_3 e di O_3.

STRATEGIA In entrambi i casi occorre stabilire la forma della molecola in base al modello VSEPR e poi capire se la simmetria della molecola conduce o meno a cancellare i momenti di dipolo associati ai legami. Se occorre, si può fare riferimento alla Figura 2E.7.

RISOLUZIONE

	BF_3	O_3
Si rappresenta la struttura di Lewis.		
Si riconosce l'assetto elettronico.		
Si identifica la formula VSEPR.	AX_3	AX_2E
Si denomina la forma della molecola.	 Triangolare planare	 Angolare
Si individua la polarità.	 Apolare: la simmetria fa elidere i tre dipoli B—F.	 Polare: i dipoli non si elidono.

CONCLUSIONE L'esempio prova che una molecola poliatomica omonucleare (O_3) può avere carattere polare. In questo caso, l'atomo O centrale presenta una diversa densità elettronica rispetto ai due atomi O terminali: è legato a due atomi, mentre gli atomi terminali sono legati a un solo atomo. Questo esempio mostra anche che, nonostante abbia legami B—F molto polari, la molecola BF_3 nel complesso è apolare, dato che i singoli dipoli si elidono.

Autoesame 2E.5A Prevedete il carattere polare o apolare delle seguenti molecole: (a) SF_4; (b) SF_6.

[*Risposta*: (a) Polare; (b) apolare]

Autoesame 2E.5B Prevedete il carattere polare o apolare delle seguenti molecole: (a) PCl_5; (b) IF_5.

Esercizi correlati 2E.25-2E.30

Le molecole biatomiche sono polari se è polare il loro legame. Una molecola poliatomica è polare se contiene legami polari e questi sono disposti nello spazio in modo che i momenti di dipolo associati ai legami non si elidano.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

La forma delle molecole semplici (o la forma in regioni localizzate, per le molecole più complesse) può essere prevista individuando le repulsioni tra regioni ad alta densità elettronica. Avete visto che le coppie elettroniche solitarie esercitano una repulsione più forte delle coppie leganti. Avete anche imparato che, ai fini della determinazione della forma molecolare, i legami multipli sono trattati come legami singoli, e che la forma di una molecola è identificata sulla base della posizione dei suoi atomi, non delle sue coppie solitarie. Avete appreso che le coppie solitarie spesso distorcono la forma di una molecola secondo un andamento prevedibile. Infine, avete visto in che modo la forma contribuisce a determinare se una molecola poliatomica è polare o apolare.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Illustrare le basi del modello VSEPR in termini di repulsione tra coppie di elettroni (Paragrafo 2E.1).
- ☐ **2.** Applicare il modello VSEPR per prevedere l'assetto elettronico e la forma di molecole o di ioni poliatomici in base alla formula («In pratica…» 2E.1 ed Esempi 2E.1, 2E.2 e 2E.3).
- ☐ **3.** Prevedere il carattere polare delle molecole (Esempio 2E.4).

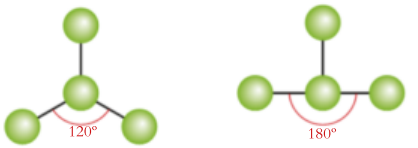
CAPITOLO 2E Esercizi

2E.1 Di seguito sono riportati i modelli ad aste e sfere di due molecole. Indicate in ciascun caso se sull'atomo centrale devono esserci, potrebbero esserci o non possono esserci una o più coppie solitarie di elettroni.



(a) (b)

2E.2 Di seguito sono riportati i modelli ad aste e sfere di due molecole. Indicate in ciascun caso se sull'atomo centrale devono esserci, potrebbero esserci o non possono esserci una o più coppie solitarie di elettroni.



(a) (b)

2E.3 Disegnate le strutture e determinate la forma delle seguenti molecole: (a) HCN; (b) CH_2F_2.

2E.4 Disegnate le strutture e determinate la forma delle seguenti molecole: (a) SeF_6; (b) IF_7.

2E.5 (a) Quale forma ha lo ione ClO_2^+? (b) Qual è l'angolo di legame OClO previsto?

2E.6 (a) Quale forma ha lo ione ClO_2^-? (b) Quali valori si possono prevedere per gli angoli di legame OClO?

2E.7 (a) Quale forma ha la molecola del cloruro di tionile, $SOCl_2$? L'atomo centrale è quello dello zolfo. (b) Quanti angoli di legame OSCl diversi sono presenti nella molecola? (c) Quali valori si possono prevedere per gli angoli di legame OSCl e ClSCl?

2E.8 (a) Quale forma ha la molecola XeF_4? (b) Quali valori si possono prevedere per gli angoli di legame FXeF?

2E.9 (a) Quale forma presenta la molecola ICl_3 (l'atomo centrale è I)? (b) Quale valore è prevedibile per l'angolo di legame ClICl?

2E.10 (a) Quale forma presenta la molecola GeF_4? (b) Quale valore è prevedibile per l'angolo di legame FGeF?

2E.11 Applicando le strutture di Lewis e il modello VSEPR, indicate la formula VSEPR di ognuna delle specie seguenti e prevedete la forma corrispondente: (a) tetracloruro di zolfo; (b) tricloruro di iodio; (c) IF_4^-; (d) triossido di xenon.

2E.12 Applicando le strutture di Lewis e il modello VSEPR, indicate la formula VSEPR di ognuna delle specie seguenti e prevedete la forma corrispondente: (a) PF_4^-; (b) ICl_4^+; (c) pentafluoruro di fosforo; (d) tetrafluoruro di xenon.

2E.13 Rappresentate la struttura di Lewis, la formula VSEPR, la forma della molecola e gli angoli di legame di ognuna delle specie che seguono: (a) I_3^-; (b) $POCl_3$; (c) IO_3^-; (d) N_2O.

2E.14 Rappresentate la struttura di Lewis, la formula VSEPR, la forma della molecola e gli angoli di legame di ognuna delle specie che seguono: (a) $SiCl_4$; (b) PF_5; (c) SBr_2; (d) ICl_2^+.

2E.15 Rappresentate la struttura di Lewis e la formula VSEPR, indicate la forma e prevedete gli angoli di legame approssimati di (a) CF_3Cl; (b) $TeCl_4$; (c) COF_2 (C è l'atomo centrale); (d) CH_3^-.

2E.16 Rappresentate la struttura di Lewis e la formula VSEPR, indicate la forma e prevedete gli angoli di legame approssimati di (a) PCl_3F_2; (b) SnF_4; (c) SnF_6^{2-}; (d) IF_5; (e) XeO_4.

2E.17 Prevedete gli angoli di legame che insistono sull'atomo centrale delle seguenti molecole e dei seguenti ioni: (a) ozono, O_3; (b) ione azide, N_3^-; (c) ione cianato, CNO^-; (d) ione idronio, H_3O^+.

2E.18 Prevedete gli angoli di legame che insistono sull'atomo centrale delle seguenti molecole e dei seguenti ioni: (a) OF_2; (b) ClO_2^-; (c) NO_2^-; (d) $SeCl_2$.

2E.19 Prevedete forma e angoli di legame di (a) ione tiosolfato, $S_2O_3^{2-}$; (b) $(CH_3)_2Be$; (c) BH_2^-; (d) $SnCl_2$.

2E.20 Di ciascuno dei seguenti ioni o molecole rappresentate la struttura di Lewis, contate le coppie solitarie intorno all'atomo centrale, identificate la forma e determinate gli angoli di legame: (a) PBr_5; (b) $XeOF_2$; (c) SF_5^+; (d) IF_3; (e) BrO_3^-.

2E.21 Rappresentate la struttura di Lewis e indicate gli angoli di legame approssimati di (a) C_2H_4; (b) ClCN; (c) $OPCl_3$; (d) N_2H_4.

2E.22 Rappresentate la struttura di Lewis e prevedete la forma di (a) ClF_5; (b) SbF_5; (c) IO_5^{3-}; (d) IO_6^{5-}.

2E.23 Rappresentate la struttura di Lewis e prevedete la forma di (a) $OSbCl_3$; (b) SO_2Cl_2; (c) $IO_2F_2^-$. L'atomo in rosso è quello centrale.

2E.24 Rappresentate la struttura di Lewis e prevedete la forma di (a) AsO_4^{3-}; (b) OSF_4; (c) F_3IO_2. L'atomo in rosso è quello centrale.

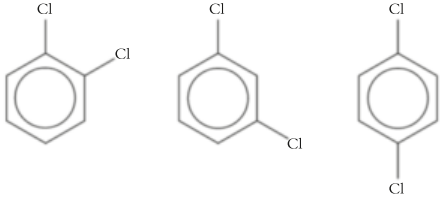
2E.25 Rappresentate la struttura di Lewis e indicate se le seguenti molecole sono o meno polari: (a) CH_2Cl_2; (b) CCl_4; (c) CS_2; (d) SF_4.

2E.26 Rappresentate la struttura di Lewis e indicate se le seguenti molecole sono o meno polari: (a) H_2Se; (b) AsF_5; (c) SiO_2; (d) NF_3.

2E.27 Prevedete la possibilità che ognuna delle molecole seguenti sia polare o apolare: (a) C_5H_5N (piridina, molecola simile al benzene, con la differenza che un gruppo —CH— è stato sostituito da un atomo di azoto); (b) C_2H_6 (etano); (c) $CHCl_3$ (triclorometano, noto anche come cloroformio, un comune solvente organico adoperato in passato come anestetico).

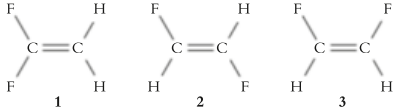
2E.28 Prevedete la possibilità che ognuna delle molecole seguenti sia polare o apolare: (a) CH_3SH (metantiolo, responsabile dell'alitosi e dell'odore delle moffette); (b) CH_3NH_2 (metilammina, un precursore di alcuni farmaci); (c) CH_3OCH_3 (dimetil etere, usato come propellente per aerosol).

2E.29 Esistono tre isomeri del diclorobenzene, $C_6H_4Cl_2$, che presentano posizioni relative differenti dei due atomi di cloro lungo l'anello, come raffigurato in basso. (a) Quali delle tre forme hanno carattere polare? (b) Quale forma presenta il massimo momento di dipolo?



1 **2** **3**

2E.30 Esistono tre isomeri del difluoroetene, $C_2H_2F_2$, distinti per la posizione degli atomi di fluoro. (a) Quali forme sono polari? (b) Quale forma presenta il momento di dipolo più elevato?



1 **2** **3**

CAPITOLO **2F**

La teoria del legame di valenza

Che cosa tiene legati gli atomi in singole molecole?

In che modo la meccanica quantistica descrive un legame chimico?

Capitolo 2B I legami covalenti → **Capitolo 2F** La teoria del legame di valenza

La **teoria del legame di valenza** (teoria VB) è una descrizione del legame covalente basata sugli orbitali atomici, che fu elaborata da Walter Heitler, Fritz London, John Slater e Linus Pauling alla fine degli anni '20 del Novecento. Questa descrizione quantomeccanica della distribuzione degli elettroni nei legami supera sia la teoria di Lewis sia il modello VSEPR, in quanto offre la possibilità di calcolare il valore numerico della lunghezza del legame e degli angoli di legame. I concetti e il linguaggio introdotti dalla teoria VB pervadono l'intero mondo della chimica.

Il modello di Lewis del legame covalente (Capitolo 2B) presume che ciascuna coppia di elettroni di legame sia localizzata tra i due atomi che congiunge; si tratta dunque di un *modello basato su elettroni localizzati*. Tuttavia, come abbiamo visto nel Capitolo 1C, la localizzazione di un elettrone in un atomo non può essere descritta da una posizione precisa, ma solo dalla *probabilità* di trovarlo in una certa regione di spazio, definita dal suo orbitale. La teoria del legame di valenza prende appunto in considerazione la natura ondulatoria degli elettroni.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La teoria del legame di valenza delle strutture elettroniche delle molecole approfondisce la descrizione della natura quantomeccanica del legame covalente, dei legami multipli e della forma delle molecole. Introduce un linguaggio che viene impiegato in tutti gli ambiti della chimica.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo conoscere la descrizione della struttura atomica in termini di occupazione degli orbitali (Capitoli 1D e 1E), possedere la nozione di funzione d'onda (Capitolo 1C) e il concetto di spin dell'elettrone (Capitolo 1D).

2F.1 I legami sigma e pi greco

Iniziamo da H_2, la molecola più semplice di tutte, e immaginiamo i due atomi di idrogeno che la costituiscono. Nel proprio stato fondamentale l'atomo di idrogeno ha un solo elettrone associato all'orbitale 1*s* (Capitolo 1D). Nell'ambito della teoria del legame di valenza si suppone che, quando gli atomi H si avvicinano, i loro elettroni 1*s* si appaino (ciò viene denotato con ↑↓) e che i rispettivi orbitali atomici si fondano (Figura 2F.1). La risultante distribuzione elettronica, a forma di salsiccia e con l'accumulo della densità elettronica nello spazio internucleare, si chiama «legame σ» (sigma). Più formalmente:

- un **legame σ** ha simmetria cilindrica (è lo stesso in tutte le direzioni intorno all'asse maggiore del legame) e non prevede alcun piano nodale lungo l'asse internucleare.

Questo processo di fusione degli orbitali atomici è detto **sovrapposizione** degli orbitali. Il punto da tenere presente, procedendo in questo capitolo, è che il legame è tanto più forte quanto maggiore è il grado di sovrapposizione.

Lo stesso tipo di legame σ, in buona misura, è presente negli alogenuri di idrogeno. Prima che gli atomi H ed F si combinino per formare il fluoruro di

O La lettera dell'alfabeto greco σ è l'equivalente della nostra lettera s. Ciò per ricordare che lungo l'asse internucleare la distribuzione elettronica assomiglia a un orbitale *s*.

O Per convenzione, la direzione del legame in una molecola lineare definisce l'asse *z*.

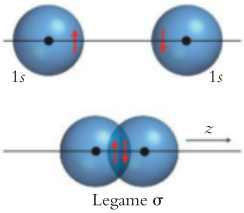


Figura 2F.1 Quando elettroni di spin opposto (rappresentati come ↑ e ↓) in due orbitali 1s di idrogeno si appaiano e gli orbitali si sovrappongono, si forma un legame σ. La nube presenta simmetria cilindrica intorno all'asse internucleare e si espande su tutti e due i nuclei. Nelle illustrazioni di questo testo i legami σ sono solitamente colorati in blu.
Animazione 2F.1

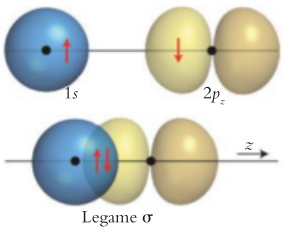


Figura 2F.2 Si può formare un legame σ anche quando si appaiano elettroni di un orbitale 1*s* e di un orbitale $2p_z$ (dove *z* è la direzione dell'asse internucleare). I due elettroni nel legame si espandono nell'intera regione di spazio delimitata dalla superficie di contorno.

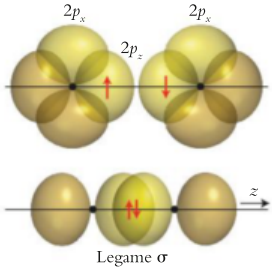
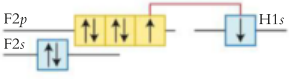
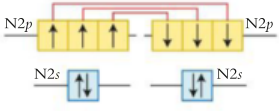


Figura 2F.3 Si forma un legame σ appaiando gli spin elettronici nei due orbitali $2p_z$ di due atomi contigui. Per il momento ignoreremo le eventuali interazioni tra gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ che contengano elettroni spaiati, perché comunque non possono dare origine a legami σ. Si noti che nel legame σ sopravvive il piano nodale di ciascun orbitale p_z.



1 Fluoruro di idrogeno, HF



2 Azoto, N_2

idrogeno, per esempio, l'elettrone spaiato dell'atomo F occupa l'orbitale $2p_z$, e quello di H l'orbitale 1*s* (**1**). Questi due elettroni si appaiano per formare il legame quando gli orbitali che occupano si sovrappongono e si fondono, formando una nube che si espande su entrambi gli atomi (Figura 2F.2). Osservato lateralmente, il legame risultante ha una forma più complicata di quella del legame σ in H_2. Tuttavia, anche il legame σ in HF, che condivide molte delle caratteristiche del legame σ in H_2, presenta simmetria cilindrica se osservato lungo l'asse internucleare (*z*) ed è privo di piani nodali contenenti l'asse internucleare: ecco perché diciamo che è anch'esso un legame σ. In generale, tutti i legami covalenti *singoli* sono legami σ.

Incontriamo un diverso tipo di legame nella molecola N_2. Qui ciascun atomo possiede un solo elettrone in ognuno dei tre orbitali 2*p* (**2**), ma uno soltanto dei tre orbitali di ciascun atomo, quello denominato $2p_z$, è in grado di sovrapporsi testa a testa, formando un legame σ (Figura 2F.3). I due orbitali 2*p* rimanenti su ciascun atomo ($2p_x$ e $2p_y$) sono perpendicolari all'asse internucleare e ognuno contiene un elettrone spaiato (Figura 2F.4, in alto). Nel momento in cui gli elettroni degli orbitali *p* di un atomo N si appaiano con gli elettroni *p* dell'altro atomo N, gli orbitali possono sovrapporsi solo lateralmente. Quello che ne risulta è un «legame π», nel quale i due elettroni invadono due lobi, uno per ogni lato dell'asse internucleare (Figura 2F.4, in basso). Più formalmente:

- un **legame π** presenta un piano nodale lungo l'asse internucleare.

La lettera dell'alfabeto greco π è l'equivalente della nostra lettera p. Ciò per ricordare che lungo l'asse internucleare un legame π assomiglia a una coppia di elettroni in un orbitale *p*.

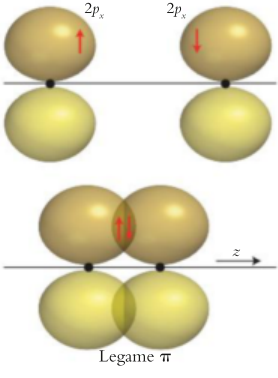


Figura 2F.4 Si forma un legame π quando elettroni posti in due orbitali 2*p* di atomi contigui si appaiano e si sovrappongono lateralmente. La parte inferiore della rappresentazione mostra la corrispondente superficie di contorno. Il legame, pur avendo una sagoma più complicata, con due lobi, è occupato comunque da una coppia di elettroni e conta per un legame. In questo testo i legami π sono di solito colorati in giallo.

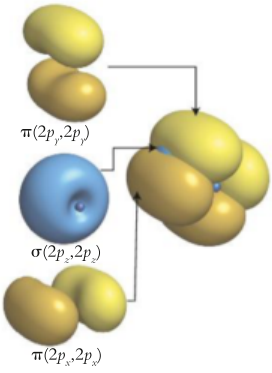


Figura 2F.5 Lo schema del legame nella molecola di azoto, N_2. I due atomi sono tenuti insieme da un legame σ (in blu) e da due legami π perpendicolari a esso (in giallo). Benché qui siano mostrati separatamente, in realtà, i due π si fondono per dare una lunga nube a forma di ciambella, che circonda la nube del legame σ; la struttura di insieme ricorda dunque la forma di un *hot dog* cilindrico.

Pur mostrando una densità elettronica sui due lati dell'asse internucleare, il legame π costituisce un unico legame, la cui nube elettronica forma due lobi, in modo analogo all'orbitale *p*, anch'esso dotato di due lobi. In una molecola come N_2, con due legami π perpendicolari, le densità elettroniche dei due legami π si fondono, e i due atomi appaiono circondati da un cilindro di densità elettronica (Figura 2F.5).

Riflessione Siete in grado di giustificare quest'ultima osservazione? Come pensate che si possa formare un legame δ (legame delta)?

È lecito generalizzare, come mostrato in questi esempi, la descrizione dei legami covalenti secondo la teoria del legame di valenza:

ogni **legame singolo** è un legame σ;
ogni **doppio legame** è costituito da un legame σ e da un legame π;
ogni **triplo legame** è costituito da un legame σ e da due legami π.

Autoesame 2F.1A Quanti legami σ e quanti legami π sono presenti in (a) CO_2; (b) CO?

[*Risposta*: (a) Due σ, due π; (b) uno σ, due π]

Autoesame 2F.1B Quanti legami σ e quanti legami π sono presenti in (a) NH_3; (b) HCN?

Secondo la teoria del legame di valenza, i legami si formano quando si appaiano gli elettroni degli orbitali atomici del guscio di valenza; gli orbitali atomici si sovrappongono testa a testa, dando origine a legami σ, o lateralmente, dando origine a legami π.

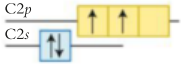
Ci sono alcune eccezioni alla regola riguardante i doppi legami: in qualche raro caso entrambi i legami di un doppio legame sono legami π.

2F.2 La promozione elettronica e l'ibridizzazione degli orbitali

Quando si tenta di applicare la teoria del legame di valenza al metano, CH_4, si incontrano delle difficoltà: un atomo di carbonio, la cui configurazione è $[He]2s^2 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1}$, possiede quattro elettroni di valenza (**3**), due dei quali sono però già appaiati, per cui sembrerebbero disponibili a instaurare legami i soli orbitali semipieni 2*p*. Il carbonio sembrerebbe godere di valenza 2 e poter formare due legami perpendicolari, mentre in realtà manifesta quasi sempre valenza 4 (viene comunemente definito «tetravalente») e in CH_4 i legami appaiono disposti tetraedricamente.

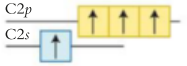
Il carbonio presenta quattro elettroni spaiati disponibili per il legame quando un elettrone viene **promosso**, vale a dire elevato a un orbitale di energia superiore. Promuovendo un elettrone 2*s* a un orbitale vacante 2*p*, il carbonio assume la configurazione $[He]2s^1 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1} 2p_z^{\,1}$ (**4**) e può formare quattro legami.

La caratteristica tetravalenza del carbonio è dovuta alla modesta energia di pro-



3 Carbonio, $[He]2s^2 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1}$

Il monossido di carbonio, CO, costituisce l'unica eccezione alla comune tetravalenza del carbonio.



4 Carbonio, $[He]2s^1 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1} 2p_z^{\,1}$



5 Azoto, $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

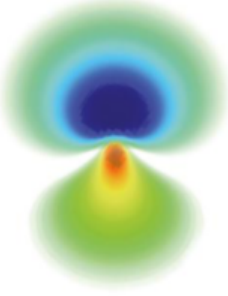
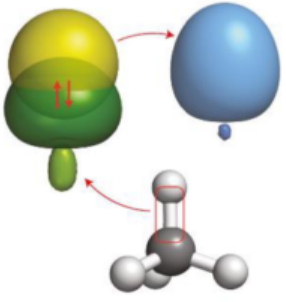


Figura 2F.6 Questi contorni indicano l'ampiezza della funzione d'onda di un orbitale ibrido sp^3 in un piano che lo biseca e passa per il nucleo. I colori indicano la variazione della densità elettronica nell'orbitale: le regioni ad alta densità elettronica sono in rosso; quelle a bassa densità elettronica sono in blu. Ogni orbitale ibrido sp^3 punta verso un vertice di un tetraedro.
Animazione 2F.6



6 Carbonio ibridizzato sp^3



mozione che compete a un atomo di questo elemento; tale energia di promozione è piccola, dato che un elettrone 2*s* passa da un orbitale condiviso con un altro elettrone a un orbitale 2*p* vuoto. L'elettrone, pur trasferendosi su un orbitale con energia superiore, sperimenta qui una repulsione minore di quella che sopportava prima di essere promosso, per cui il processo di promozione richiede poca energia. L'azoto, vicino del carbonio nella tavola periodica, non può sfruttare la promozione per aumentare il numero dei propri legami, perché non dispone di orbitali *p* vuoti (**5**). Lo stesso vale anche per l'ossigeno e il fluoro. La promozione di un elettrone è possibile se il cambiamento complessivo, tenendo conto di tutti i contributi all'energia e specialmente dell'accresciuto numero dei legami possibili, si sposta verso un'energia minore. Il boro, $[He]2s^2 2p^1$, come il carbonio, è un elemento per il quale la promozione può consentire la formazione di un maggior numero di legami (in questo caso tre); infatti il boro forma in genere tre legami.

A questo punto, nel metano sembrerebbe che dalla promozione debbano derivare due diversi tipi di legame, uno dovuto alla sovrapposizione dell'orbitale 1*s* dell'idrogeno e di un orbitale 2*s* del carbonio, altri tre alla sovrapposizione dell'orbitale 1*s* dell'idrogeno con ciascuno degli orbitali 2*p* del carbonio. Quest'ultima sovrapposizione dovrebbe produrre tre legami σ orientati a 90° l'uno rispetto all'altro. Tutto ciò non si accorda con la ben nota struttura tetraedrica del metano, nella quale i quattro legami sono perfettamente equivalenti.

Per perfezionare ulteriormente il nostro modello e rendere conto della struttura tetraedrica della molecola del metano, osserviamo che gli orbitali *s* e *p* sono onde di densità elettronica centrate sul nucleo dell'atomo. Immaginiamo che i quattro orbitali interferiscano reciprocamente e, là dove si intersecano, diano luogo a nuove configurazioni, come fanno le onde nell'acqua. Dove le funzioni d'onda sono tutte positive o tutte negative, l'ampiezza dell'onda risultante è accresciuta per effetto dell'interferenza; dove le funzioni d'onda hanno segni opposti, l'ampiezza complessiva risulta attenuata e in alcuni casi persino annullata. Come conseguenza, l'interferenza tra gli orbitali atomici genera nuove configurazioni, chiamate **orbitali ibridi**. Ciascuno dei quattro orbitali ibridi, indicato con h_i, è il risultato della combinazione lineare dei quattro orbitali atomici:

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \qquad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$
$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \qquad h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Per esempio, in h_1 gli orbitali *s* e *p* hanno tutti lo stesso segno e le loro ampiezze si sommano in quanto sono tutte positive. In h_2, invece, p_x e p_y hanno segno opposto e quindi l'interferenza porta a una configurazione differente. Questi quattro orbitali sono detti **orbitali ibridi sp^3**, in quanto derivanti da un orbitale *s* e da tre orbitali *p*. Essi differiscono soltanto per l'orientazione: puntano ciascuno verso il vertice di un tetraedro (Figura 2F.6); per ogni altro aspetto essi sono identici.

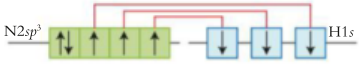
Nel diagramma dell'energia orbitalica rappresentiamo l'ibridizzazione come la formazione di quattro orbitali di uguale energia, intermedia tra quelle dell'orbitale *s* e degli orbitali *p* dai quali risultano (**6**). Coloriamo gli ibridi in verde per ricordare che si tratta di una miscela di orbitali *s* (blu) e di orbitali *p* (giallo). Gli orbitali ibridi sp^3 presentano due lobi, ma uno dei due si prolunga più di quelli degli orbitali *p* da cui deriva, e l'altro meno. Il fatto che l'ampiezza degli orbitali ibridi si concentri su un lato del nucleo fa sì che essi si estendano maggiormente e si sovrappongano più efficacemente con altri orbitali, per cui i legami cui danno origine risultano più forti che in assenza di ibridizzazione.

Siamo finalmente in grado di render conto del legame nel metano. Nell'atomo promosso e ibridizzato ciascun elettrone occupa uno dei quattro orbitali ibridi sp^3 e può appaiarsi con un elettrone in un orbitale 1*s* dell'idrogeno. Gli orbitali sovrapposti danno origine a quattro legami σ orientati verso i vertici di un tetraedro (Figura 2F.7). Ora la descrizione basata sul legame di valenza si accorda con i dati sperimentali relativi alla geometria molecolare.

Figura 2F.7 Ciascun legame C—H nel metano si forma appaiando un elettrone associato all'orbitale 1*s* dell'atomo di idrogeno con un elettrone associato a uno dei quattro orbitali ibridi sp^3 del carbonio. La teoria del legame di valenza prevede perciò quattro legami σ equivalenti disposti tetraedricamente, il che si accorda con i risultati sperimentali. Animazione 2F.7

Quando la molecola presenta più di un atomo «centrale», a ciascuno di essi attribuiamo l'ibridizzazione con la forma prevista intorno a tale atomo dal modello VSEPR. Nell'etano, C_2H_6 (**7**), per esempio, i due atomi di carbonio hanno entrambi un ruolo «centrale» e, secondo il modello VSEPR, le quattro coppie di elettroni intorno a ognuno di essi assumono l'assetto tetraedrico. Ciò lascia intuire l'ibridizzazione sp^3 dell'uno e dell'altro carbonio (vedi Figura 2F.7). Negli orbitali ibridi sp^3 ogni atomo di carbonio possiede un elettrone spaiato, per cui può dar luogo a quattro legami σ diretti verso i vertici di un tetraedro regolare. Il legame C—C ha origine dall'appaiamento spin-spin degli elettroni in uno degli orbitali sp^3 di ciascun C. Questo legame viene indicato con la scrittura σ(C2sp^3, C2sp^3) per metterne in evidenza la composizione: C2sp^3 indica un orbitale ibrido sp^3 composto da orbitali 2*s* e 2*p* di un atomo di carbonio, mentre le parentesi mostrano quali orbitali di ciascun atomo si sovrappongono (Figura 2F.8). Ogni legame C—H si forma appaiando un elettrone di uno degli orbitali ibridi sp^3 rimanenti con un elettrone di un orbitale 1*s* di H (H1*s*). Chiamiamo tali legami σ(C2sp^3, H1*s*).

Tali concetti possono essere estesi alle molecole che, come l'ammoniaca (NH_3), mostrano sull'atomo centrale una coppia solitaria. Secondo il modello VSEPR, le quattro coppie di elettroni su N assumono in NH_3 l'assetto elettronico tetraedrico, per cui siamo indotti a descrivere l'atomo di azoto come dotato di quattro orbitali ibridi sp^3. Avendo l'azoto cinque elettroni di valenza, uno di tali orbitali ibridi sarà già completamente (doppiamente) occupato (**8**). I tre elettroni spaiati nei restanti orbitali ibridi sp^3 si appaiano con elettroni 1*s* dei tre atomi di idrogeno, formando tre legami σ N—H. *Ogni volta che un atomo di un elemento non metallico in una molecola presenta un assetto tetraedrico degli elettroni, lo si considera ibridizzato sp^3.*



8 Ammoniaca, NH_3

La promozione degli elettroni si verifica se, nell'insieme, determina una riduzione dell'energia, consentendo la formazione di un maggior numero di legami. Gli orbitali ibridi si costruiscono sull'atomo per riprodurre l'assetto elettronico caratteristico della forma della molecola determinata sperimentalmente.

2F.3 Altri tipi di ibridizzazioni comuni

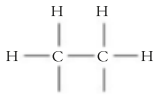
Per descrivere altri assetti elettronici ci serviamo di schemi di ibridizzazione diversi (Figura 2F.9). Per esempio, per spiegare l'assetto elettronico triangolare, come quello che si osserva in BF_3 e nei due atomi di carbonio dell'etene, mescoliamo un orbitale *s* con due orbitali *p*, producendo tre **orbitali ibridi sp^2**:

$$h_1 = s + 2^{1/2} p_y$$
$$h_2 = s + \left(\tfrac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{1/2} p_y$$
$$h_3 = s - \left(\tfrac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{1/2} p_y$$

Questi tre orbitali, che sono identici salvo che per il loro orientazione spaziale (e che nelle espressioni precedenti non sono normalizzati), giacciono tutti nello stesso piano e sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero.

Una disposizione lineare di coppie elettroniche richiede due orbitali ibridi, quindi mescoliamo un orbitale *s* con un orbitale *p* per ottenere due **orbitali ibridi *sp***:

$$h_1 = s + p \qquad h_2 = s - p$$



7 Etano, CH_3CH_3

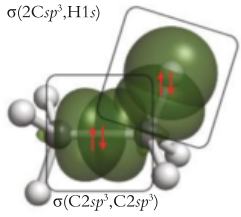
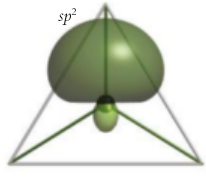


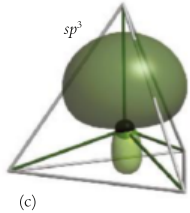
Figura 2F.8 La descrizione del legame nella molecola dell'etano, C_2H_6, basata sulla teoria del legame di valenza. Nella figura sono mostrate le superfici dei contorni di due soli legami. Ciascuna coppia di atomi contigui è tenuta insieme da un legame σ formato appaiando gli elettroni di orbitali H1*s* o di ibridi C2sp^3. Gli angoli di legame sono tutti prossimi a 109,5° (l'angolo tetraedrico). Animazione 2F.8



(a)



(b)



(c)

Figura 2F.9 Tre comuni schemi di ibridizzazione illustrati come superficie di contorno della funzione d'onda e in funzione dell'orientazione degli orbitali ibridi. (a) Un orbitale *s* e uno *p* si ibridizzano, producendo due orbitali ibridi *sp*, orientati in verso opposto, così da fornire una molecola di forma lineare. (b) Un orbitale *s* e due orbitali *p* possono combinarsi a dare tre orbitali ibridi sp^2 orientati secondo i vertici di un triangolo equilatero. (c) Un orbitale *s* e tre orbitali *p* possono combinarsi, formando quattro orbitali ibridi sp^3 orientati verso i vertici di un tetraedro regolare. Animazione 2F.9

I due orbitali ibridi *sp* (non normalizzati) puntano a 180° l'uno rispetto all'altro, conferendo alla molecola una geometria lineare, come si può osservare in CO_2.

Autoesame 2F.2A Suggerite la struttura di BF_3 basata sugli orbitali ibridi.
[*Risposta*: Tre legami σ formati da ibridi B2sp^2 e da orbitali ordinari F2p_z in un assetto triangolare planare]

Autoesame 2F.2B Suggerite la struttura di ciascun atomo di carbonio nell'etino, C_2H_2, basata sugli orbitali ibridi.

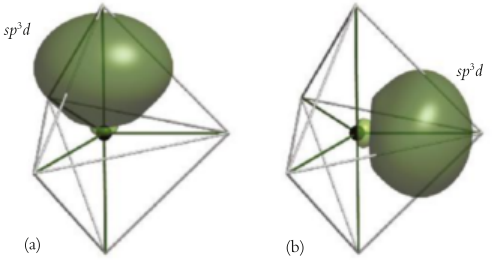


Figura 2F.10 Due dei cinque orbitali ibridi sp^3d: in (a) è rappresentato un orbitale assiale, in (b) un orbitale equatoriale. I cinque orbitali ibridi sp^3d giustificano l'assetto a bipiramide triangolare delle coppie di elettroni. Lo schema di ibridizzazione sp^3d è applicabile solo quando l'atomo centrale dispone di orbitali *d*. Animazione 2F.10

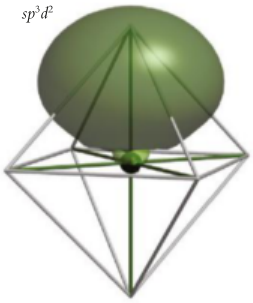


Figura 2F.11 Uno dei sei orbitali ibridi sp^3d^2 e la loro orientazione nello spazio; essi possono formarsi quando sono disponibili orbitali *d* e occorre per un assetto ottaedrico delle coppie di elettroni. Animazione 2F.11

Alcuni elementi del periodo 3 e dei periodi successivi possono accomodare cinque o più coppie elettroniche, come in PCl_5. Possiamo ricavare uno schema di ibridizzazione che consente di descrivere questo tipo di legame utilizzando, oltre agli orbitali *s* e *p*, anche gli orbitali *d* dell'atomo centrale. Per giustificare l'assetto di bipiramide triangolare adottato dalle cinque coppie elettroniche si utilizza un orbitale *d* insieme a tutti gli orbitali di valenza *s* e *p*. I cinque orbitali risultanti sono **orbitali ibridi sp^3d** (Figura 2F.10).

Per sistemare sei coppie di elettroni in assetto ottaedrico, come in SF_6 e in XeF_4, bisogna utilizzare, insieme agli orbitali *s* e *p*, anche due orbitali *d*, costituendo sei **orbitali ibridi sp^3d^2** (Figura 2F.11). Questi orbitali identici puntano verso i sei vertici di un ottaedro regolare.

La Tabella 2F.1 riassume la relazione tra assetto elettronico e tipo di ibridizzazione. Il numero di orbitali ibridi ottenuti è sempre uguale a quello degli orbitali atomici dai quali si era partiti:

N orbitali atomici forniscono sempre *N* orbitali ibridi.

Fino a questo momento non ci siamo chiesti se gli atomi terminali, per esempio quelli Cl in PCl_5, siano ibridizzati. L'analisi spettroscopica e il calcolo suggeriscono che alla formazione del legame prendano parte, per gli atomi terminali, sia orbitali *s* sia orbitali *p*, il che fa logicamente supporre che i loro orbitali siano ibridi. L'ipotesi più semplice è che le tre coppie solitarie e la coppia legante siano disposte tetraedricamente e che, quindi, gli atomi di cloro si leghino al fosforo utilizzando orbitali ibridi sp^3.

Tabella 2F.1
Ibridizzazione e geometria molecolare*

Disposizione elettronica	Numero degli orbitali atomici	Ibridizzazione dell'atomo centrale	Numero degli orbitali ibridi
lineare	2	*sp*	2
triangolare planare	3	sp^2	3
tetraedrica	4	sp^3	4
bipiramidale triangolare	5	sp^3d	5
ottaedrica	6	sp^3d^2	6

*Altre combinazioni di orbitali *s*, *p* e *d* possono generare forme uguali o diverse, ma le combinazioni mostrate in questa tabella sono le più comuni.

ESEMPIO 2F.1 **L'assegnazione dello schema di ibridizzazione**

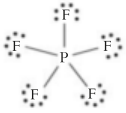
Identificare lo schema di ibridizzazione di un atomo in una molecola aiuta spesso a determinare il tipo di reazioni chimiche a cui tale atomo può andare incontro e contribuisce all'interpretazione dei dati spettroscopici. Quale ibridizzazione si deve supporre per il fosforo in PF_5?

PREVISIONE Per formare cinque legami servono cinque orbitali ibridi: ciò suggerisce che un orbitale *d* debba essere coinvolto nell'ibridizzazione insieme ai quattro orbitali *s* e *p* del guscio di valenza.

STRATEGIA Si sceglie lo schema di ibridizzazione che si accorda con l'assetto elettronico previsto dal modello VSEPR, utilizzando *N* orbitali atomici per formare *N* orbitali ibridi.

RISOLUZIONE

Rappresentiamo la struttura di Lewis.



Determiniamo l'assetto elettronico intorno all'atomo centrale.

Vi sono cinque legami e nessuna coppia solitaria, quindi l'assetto è bipiramidale triangolare.



Definiamo la forma della molecola.

Bipiramidale triangolare.



Individuiamo il numero di orbitali atomici che uguaglia quello degli orbitali ibridi.

5

Costruiamo gli orbitali ibridi iniziando dall'orbitale *s* e passando per gli orbitali *p* e poi per i *d*.

sp^3d



CONCLUSIONE Come previsto, per sistemare tutti gli elettroni di valenza è necessario un orbitale *d*.

Autoesame 2F.3A Descrivete: (a) l'assetto elettronico; (b) la forma della molecola; (c) l'ibridizzazione dell'atomo centrale di cloro nel trifluoruro di cloro.

[*Risposta*: (a) Bipiramidale triangolare; (b) forma a T; (c) sp^3d]

Autoesame 2F.3B Descrivete: (a) l'assetto elettronico; (b) la forma della molecola; (c) l'ibridizzazione dell'atomo centrale in BrF_4^-.

Esercizi correlati 2F.5–2F.10

Si adotta lo schema di ibridizzazione che si accorda con l'assetto elettronico della molecola. L'espansione del guscio di valenza comporta la partecipazione degli orbitali *d*.

2F.4 Le caratteristiche dei legami multipli

Gli atomi degli elementi del periodo 2 C, N e O formano facilmente doppi legami con atomi di altri elementi o dello stesso elemento e (soprattutto l'ossigeno) con atomi di elementi dei periodi successivi. Tra gli atomi degli elementi del periodo 3 e dei successivi periodi, invece, difficilmente si instaurano doppi legami, poiché gli atomi sono così voluminosi, e conseguentemente le lunghezze di legame così grandi, da non consentire una significativa sovrapposizione laterale degli orbitali *p*.



9 Carbonio ibridizzato sp^2

Per descrivere i doppi legami carbonio-carbonio ci serviamo dello schema proposto per l'etene, $CH_2{=}CH_2$, del quale sappiamo, in base ai dati sperimentali, che tutti e sei gli atomi giacciono sul medesimo piano, con angoli di legame molto prossimi a 120°. Tale valore suggerisce per ciascun atomo C l'assetto elettronico triangolare e l'ibridizzazione sp^2 (**9**). Ognuno dei tre orbitali ibridi sull'atomo C comprende un elettrone disponibile ai fini del legame; il quarto elettrone di valenza di ogni C occupa l'orbitale non ibrido 2*p*, perpendicolare al piano degli ibridi. I due atomi di carbonio formano un legame σ offrendo ciascuno alla sovrapposizione un orbitale ibrido sp^2, mentre gli atomi H formano legami σ con gli ibridi sp^2 rimanenti. Quanto agli elettroni dei due orbitali 2*p* non ibridi, essi danno origine a un legame π mediante sovrapposizione laterale. La **Figura 2F.12** mostra che la densità elettronica del legame π si situa al di sopra e al di sotto dell'asse del legame σ C—C.

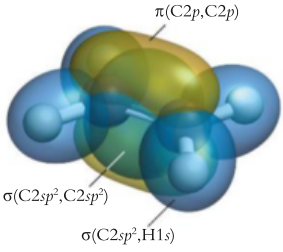


Figura 2F.12 Vista dello schema di legame nell'etene (etilene), che mette in evidenza l'intelaiatura di legami σ e il singolo legame π formato dalla sovrapposizione laterale di due orbitali C2*p* non ibridi. Il doppio legame resiste alla torsione, perché questa diminuirebbe la sovrapposizione tra i due orbitali C2*p*, indebolendo il legame π. La struttura del legame è sovrapposta a un modello ad aste e sfere.
Animazione 2F.12

Nel benzene gli atomi C e quelli H a essi legati giacciono tutti sul medesimo piano, con gli atomi C che disegnano un esagono regolare. Per descrivere il legame delle strutture di Kekulé (Capitolo 2B) in termini di teoria VB, occorrono orbitali ibridi compatibili con l'angolo di legame di 120° tipico dell'anello esagonale, quindi ammetteremo che ciascun atomo C sia ibridizzato sp^2, come nell'etene (**Figura 2F.13**). In ognuno dei tre orbitali ibridi vi è un elettrone, e ce n'è uno nell'orbitale 2*p* non ibrido perpendicolare al piano degli ibridi. Gli orbitali ibridi sp^2 su ciascun atomo di carbonio si sovrappongono con quelli degli atomi di carbonio vicini, formando complessivamente i sei legami σ dell'anello. Il restante orbitale ibrido sp^2 su ciascun carbonio si sovrappone con l'orbitale 1*s* dell'idrogeno, formando sei legami carbonio-idrogeno. Per finire, la sovrapposizione laterale degli orbitali 2*p* su ciascun C porta alla formazione di un legame π tra ogni atomo di carbonio e uno dei suoi vicini (**Figura 2F.14**). Lo schema risultante dei legami π si accorda con una delle due strutture di Kekulé, mentre la struttura reale del benzene è un ibrido di risonanza dei due schemi di legame alternativi. La risonanza con-

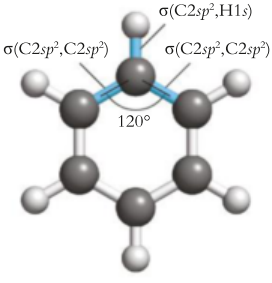


Figura 2F.13 L'intelaiatura dei legami σ del benzene: ciascun atomo di carbonio è ibridizzato sp^2 e l'insieme degli orbitali ibridi combacia con gli angoli di legame (120°) della molecola esagonale. Sono stati contrassegnati i legami intorno a un solo atomo di carbonio; gli altri sono uguali a questi.

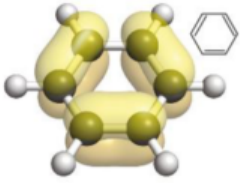


Figura 2F.14 Gli orbitali 2*p* del carbonio non ibridizzati possono formare un legame π con l'uno o con l'altro degli atomi contigui. Sono possibili due disposizioni, ciascuna corrispondente a una diversa struttura di Kekulé. Qui si riporta una sola struttura di Kekulé, insieme con i legami π corrispondenti.

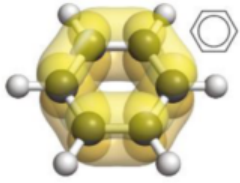
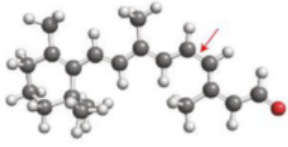


Figura 2F.15 Per effetto della risonanza tra due strutture come quella illustrata nella Figura 2F.14 (corrispondente alla risonanza tra due strutture di Kekulé), gli elettroni π formano una nube a forma di doppia ciambella (sopra e sotto il piano dell'anello). Animazione 2F.15

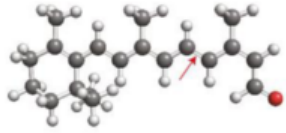
sente la distribuzione degli elettroni dei legami π su tutti gli atomi di carbonio dell'anello (Figura 2F.15).

La presenza del doppio legame carbonio-carbonio influenza molto la forma della molecola, in quanto impedisce la rotazione di una porzione della molecola rispetto all'altra. Il doppio legame dell'etene, per esempio, impone all'intera molecola l'assetto piano. La Figura 2F.12 mostra che i due orbitali 2*p* si sovrappongono in modo ottimale se tutti e sei gli atomi dei due gruppi CH_2 sono coplanari. Per permettere alla molecola di ruotare attorno al doppio legame, il legame π si dovrebbe rompere per poi riformarsi.

Per gli organismi viventi i doppi legami e la loro influenza sulla forma delle molecole hanno importanza vitale. La visione si basa sulla forma della molecola del retinale presente nella nostra retina. Il *cis*-retinale è mantenuto rigido dai suoi doppi legami (**10**), ma quando la luce penetra nell'occhio eccita un elettrone, consentendogli di abbandonare il legame π contrassegnato dalla freccia. Ora il doppio legame è più debole e la molecola può ruotare intorno al legame σ rimasto. Quando l'elettrone eccitato ritorna indietro, la molecola è vincolata alla forma *trans* (**11**); questo cambiamento innesca un segnale lungo il nervo ottico che l'encefalo interpreta come sensazione visiva.

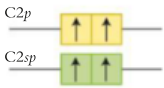


10 *cis*-Retinale



11 *trans*-Retinale

Consideriamo ora gli alchini, idrocarburi caratterizzati da triplo legame carbonio-carbonio. La struttura di Lewis della molecola lineare dell'etino (acetilene) è H—C≡C—H e per descrivere un simile legame occorre uno schema di ibridizzazione che produca due orbitali equivalenti a 180° l'uno dall'altro: è l'ibridizzazione *sp*. Ciascun atomo C ha un elettrone per ognuno dei due orbitali ibridi *sp* e un elettrone per ciascuno dei due orbitali 2*p* non ibridi perpendicolari (**12**). Gli elettroni degli orbitali ibridi *sp* di C si appaiano, generando un legame σ carbonio-carbonio; quelli degli orbitali ibridi *sp* rimanenti si appaiano ciascuno con un elettrone 1*s* di H e generano due legami σ carbonio-idrogeno. Gli elettroni dei due insiemi perpendicolari 2*p* si appaiano mediante sovrapposizione laterale, costituendo due legami π a 90° l'uno dall'altro. Come nella molecola N_2, la densità elettronica nei legami π disegna un cilindro intorno all'asse del legame C—C. Lo schema di legame che ne deriva è quello illustrato dalla Figura 2F.16.



12 Carbonio ibridizzato *sp*

La teoria del legame di valenza spiega perché il doppio legame carbonio-carbonio sia più forte del legame singolo, anche se non uguaglia la somma di due legami singoli (Capitolo 2D), e perché il triplo legame carbonio-carbonio, a sua volta, sia più debole della somma di tre legami singoli. Un legame singolo C—C è un legame σ, mentre gli ulteriori legami di un legame multiplo sono di tipo π. Una ragione della differente forza risiede nel fatto che la sovrapposizione laterale degli orbitali *p*, responsabile della formazione dei legami π, è meno efficace della sovrapposizione testa a testa che porta alla formazione dei legami σ. La sovrapposizione laterale spiega anche perché i doppi legami si formino solo raramente tra gli elementi dei periodi successivi al 3: gli atomi sono troppo voluminosi perché la sovrapposizione sia forte a tal punto da produrre un legame.

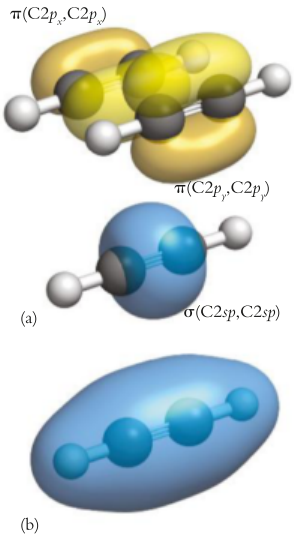


Figura 2F.16 Lo schema di legame nell'etino (acetilene). Gli atomi di carbonio sono ibridizzati *sp*, e i due orbitali *p* rimanenti su ciascun atomo C generano due legami π. (a) Lo schema risultante è assai simile a quello di N_2 (Figura 2F.5), ma qui figurano gruppi C—H anziché atomi N. (b) Anche se i due orbitali π sono costruiti a partire da orbitali *p*, la densità elettronica complessiva ha una simmetria cilindrica.
Animazione 2F.16

ESEMPIO 2F.2 **Giustificazione della struttura di una molecola contenente legami multipli**

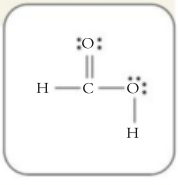
L'acido formico è un importante precursore nella produzione di alcuni polimeri. La sua struttura lo rende infatti utile per la sintesi di catene polimeriche molto resistenti. Spiegate la struttura dell'acido formico, HCOOH, in funzione di orbitali ibridi, angoli di legame, legami σ e π. L'atomo C è legato a un atomo H, a un atomo O terminale e a un gruppo —OH.

PREVISIONE Per l'atomo C, legato a tre atomi, possiamo prevedere uno schema di ibridizzazione sp^2 che lascia un orbitale *p* inalterato.

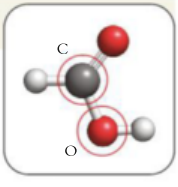
STRATEGIA Il modo migliore di procedere consiste nel riconoscere la forma della molecola in base al modello VSEPR, per poi individuare l'ibridizzazione idonea a rispecchiarla. Tutti i legami singoli sono legami σ, e i legami multipli sono costituiti da un legame σ e uno o più legami π. Infine si formeranno i legami σ e π lasciando sovrapporre gli orbitali.

RISOLUZIONE

Si rappresenta la struttura di Lewis.

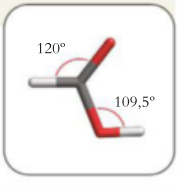


Basandosi sul modello VSEPR si identifica l'assetto elettronico intorno agli atomi centrali C e O.



L'atomo di carbonio è legato a tre atomi ed è privo di coppie solitarie; pertanto ha un assetto triangolare planare. L'atomo O del gruppo —OH ha due legami singoli e due coppie solitarie, per cui il suo assetto è tetraedrico.

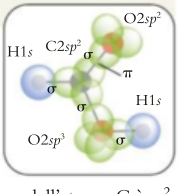
Si individuano l'ibridizzazione e gli angoli di legame.



Atomo C: triangolare planare, quindi angoli di legame di 120°; ibridizzazione sp^2.

Atomo O del gruppo —OH: tetraedrico, quindi angoli di legame prossimi a 109,5°; ibridizzazione sp^3.

Si formano i legami.



Un legame π si forma dalla sovrapposizione dell'orbitale *p* dell'atomo C con l'orbitale *p* dell'atomo O terminale.

CONCLUSIONE Come previsto, lo schema di ibridizzazione dell'atomo C è sp^2, con un orbitale *p* che resta inalterato.

Autoesame 2F.4A Descrivete la struttura della molecola del sottossido (protossido) di carbonio, C_3O_2, in funzione degli orbitali ibridi, degli angoli di legame e dei legami σ e π. Gli atomi sono disposti nell'ordine OCCCO.

[*Risposta*: Lineare, angoli di legame tutti di 180°; ogni atomo C è ibridizzato *sp* e forma un legame σ e uno π con l'atomo C o O adiacente]

Autoesame 2F.4B Descrivete la struttura della molecola del propene, $CH_3—CH=CH_2$, in funzione degli orbitali ibridi, degli angoli di legame e dei legami σ e π.

Esercizi correlati 2F.17, 2F.18

I legami multipli si formano quando un atomo costituisce un legame σ utilizzando un orbitale ibrido *sp* o uno sp^2 e uno o più legami π utilizzando orbitali *p* non ibridi. La sovrapposizione laterale che genera un legame π rende la molecola resistente alla torsione, produce un legame più debole dei legami σ e fa sì che gli atomi con un raggio grande non possano instaurare legami multipli.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che, secondo la teoria del legame di valenza, un legame covalente si forma quando gli elettroni negli orbitali atomici appaiano i loro spin e gli orbitali si sovrappongono. Avete imparato inoltre che ci sono due tipi di legami (σ e π) e che può aver luogo una promozione elettronica se l'incremento nel numero di legami che si possono formare compensa l'investimento energetico. Infine, avete incontrato il concetto di ibridizzazione, che permette di stabilire una corrispondenza tra la descrizione della formazione dei legami e la forma molecolare osservata.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere la differenza tra i legami σ e π e identificare i tipi di legame che costituiscono i doppi e i tripli legami (Paragrafo 2F.1).
- ☐ **2.** Spiegare come si verifica una promozione elettronica.
- ☐ **3.** Descrivere la formazione di orbitali ibridi a partire dal mescolamento di orbitali atomici.
- ☐ **4.** Giustificare la struttura delle molecole in funzione di orbitali ibridi e legami σ e π (Esempi 2F.1 e 2F.2).

CAPITOLO 2F Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo differenziale.

2F.1 Indicate l'orientazione relativa dei seguenti orbitali ibridi: (a) sp^3; (b) *sp*; (c) sp^3d^2; (d) sp^2.

2F.2 L'orientazione dei legami che si dipartono dall'atomo centrale di una molecola priva di coppie solitarie può essere una qualunque tra quelle sotto elencate. Quale tipo di ibridizzazione caratterizza gli orbitali utilizzati volta per volta dall'atomo centrale per le proprie coppie di legame? (a) Tetraedrica; (b) bipiramidale triangolare; (c) ottaedrica; (d) lineare.

2F.3 Quanti legami σ e quanti legami π sono presenti in (a) H_2S e (b) SO_2?

2F.4 Quanti legami σ e quanti legami π sono presenti in (a) NO e (b) N_2O?

2F.5 Indicate l'ibridizzazione dell'atomo in rosso nelle seguenti specie chimiche: (a) $BeCl_2$; (b) BH_3; (c) BH_4^-; (d) SiF_4.

2F.6 Indicate l'ibridizzazione dell'atomo in rosso nelle seguenti specie chimiche: (a) SF_6; (b) ClO_3^-; (c) NO_3^-; (d) $OCCl_2$.

2F.7 Identificate gli orbitali ibridi utilizzati dall'atomo in rosso in ciascuna delle specie seguenti: (a) BF_3; (b) AsF_3; (c) BrF_3; (d) SeF_3^+.

2F.8 Identificate gli orbitali ibridi utilizzati dall'atomo in rosso in ciascuna delle specie seguenti:
(a) CH_3CCCH_3; (b) CH_3NNCH_3; (c) $(CH_3)_2CC(CH_3)_2$; (d) $(CH_3)_2NN(CH_3)_2$.

2F.9 Identificate gli orbitali ibridi utilizzati dall'atomo di fosforo in ognuna delle specie seguenti: (a) PCl_4^+; (b) PCl_6^-; (c) PCl_5; (d) PCl_3.

2F.10 Identificate gli orbitali ibridi utilizzati dall'atomo in rosso in ciascuna delle specie seguenti: (a) H_2CCCH_2; (b) H_3CCH_3; (c) CH_3NNN; (d) CH_3COOH.

2F.11 Il fosforo bianco, P_4, è così reattivo da bruciare a contatto con l'aria. I quattro atomi in P_4 formano un tetraedro nel quale ciascun atomo P è legato ad altri tre atomi P.
(a) Assegnate uno schema di ibridizzazione alla molecola P_4.
(b) La molecola P_4 è polare o apolare?

2F.12 In fase di vapore, il fosforo può esistere sotto forma di molecole P_2, dotate di reattività elevatissima, mentre N_2 è relativamente inerte. Spiegate questa differenza in base alla teoria del legame di valenza.

2F.13 L'acrilonitrile, CH_2CHCN, è usato per sintetizzare le fibre acriliche (poliacrilonitrili), come l'Orlon. Rappresentate la struttura di Lewis dell'acrilonitrile e descrivete gli orbitali ibridi su ciascun atomo di carbonio. Qual è il valore approssimato degli angoli di legame?

2F.14 Lo xenon forma XeO_3, XeO_4 e XeO_6^{4-}, tutti potenti ossidanti. Indicatene la struttura di Lewis, gli angoli di legame, lo schema di ibridizzazione dell'atomo di xenon. Quale composto dovrebbe avere la distanza Xe—O maggiore e perché?

2F.15 Sapendo che l'angolo di legame di un atomo ibridizzato sp^3 è di 109,5° e che quello di un atomo ibridizzato sp^2 è di 120°, prevedete che l'angolo di legame tra orbitali ibridi debba aumentare o diminuire con l'accrescersi del carattere *s*?

2F.16 NH_2^- e NH_2^+ sono entrambe specie angolari, ma nella prima il legame è minore che nella seconda. (a) Che cosa giustifica la differenza? (b) Supponete che l'asse *x* decorra perpendicolarmente al piano della molecola. L'orbitale N2p_x partecipa all'ibridizzazione nell'una e nell'altra specie? Argomentate brevemente.

2F.17 Descrivete la struttura della molecola di formaldeide, CH_2O, in termini di orbitali ibridi, di angoli di legame e di legami σ e π. L'atomo di carbonio costituisce l'atomo centrale della molecola.

2F.18 Descrivete la struttura della molecola di formammide, $HCONH_2$, in termini di orbitali ibridi, di angoli di legame e di legami σ e π. L'atomo C è legato a due atomi H, un atomo O terminale e uno N. Anche l'atomo N è legato a due atomi H.

2F.19 Ammesso che gli orbitali atomici utilizzati per formare gli ibridi siano normalizzati a 1 e reciprocamente ortogonali, (a) dimostrate che i due ibridi tetraedrici $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ e $h_2 = s - p_x + p_y - p_z$ sono ortogonali. (b) Costruite i due ibridi tetraedrici rimanenti, a loro volta ortogonali a questi. *Suggerimento*. Due funzioni d'onda sono ortogonali se $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$, dove $\int \ldots d\tau$ significa «integrare in tutto lo spazio».

2F.20 L'orbitale ibrido $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ dell'Esercizio 2F.19 non è normalizzato. Trovate il fattore di normalizzazione *N*, sapendo che gli orbitali atomici sono tutti normalizzati a 1. Una funzione d'onda ψ può essere normalizzata scrivendola nella forma $N\psi$ e trovando il fattore *N* che fa sì che l'integrale in tutto lo spazio di $(N\psi)^2$ sia uguale a 1.

2F.21 La composizione degli orbitali ibridi si presta a essere discussa dal punto di vista quantitativo, e il risultato è che, se due orbitali ibridi equivalenti composti da un orbitale *s* e da due *p* disegnano tra loro un angolo θ, allora tali ibridi si possono considerare come sp^λ, con $\lambda = -\cos\theta/\cos^2(1/2\theta)$. Qual è l'ibridizzazione degli orbitali dell'ossigeno che formano i due legami O—H in H_2O?

2F.22 Disponendo dell'informazione data nell'esercizio 2F.21, disegnate un grafico che mostri come l'ibridizzazione dipenda dall'angolo tra due ibridi formati da un orbitale *s* e due orbitali *p*, e confermate che esso varia da 90°, quando la combinazione non contiene alcuna porzione *s*, a 120°, quando l'ibridizzazione è sp^2.

CAPITOLO **2G**

La teoria degli orbitali molecolari

Che cosa tiene legati gli atomi in singole molecole?

In che modo la meccanica quantistica descrive un legame chimico?

Capitolo 2B I legami covalenti → **Capitolo 2G** La teoria degli orbitali molecolari

La teoria degli orbitali molecolari, proposta alla fine degli anni '20 del Novecento da Robert Mulliken, Friedrich Hund, John Slater e John Lennard-Jones, si è dimostrata la teoria del legame chimico più efficace: essa riesce a superare tutte le limitazioni della teoria di Lewis (Capitolo 2B) e consente calcoli più facili rispetto alla teoria del legame di valenza (Capitolo 2F).

2G.1 Gli orbitali molecolari

Secondo la **teoria degli orbitali molecolari** (teoria MO) gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda dette **orbitali molecolari**, che si estendono sull'intera molecola. In altre parole, mentre secondo la teoria di Lewis e quella del legame di valenza gli elettroni si trovano localizzati su atomi o tra atomi di una precisa coppia, secondo la teoria degli orbitali molecolari tutti gli elettroni di valenza sono delocalizzati sull'intera molecola e non vincolati a singoli legami o atomi.

Gli orbitali molecolari si costruiscono a partire dagli orbitali atomici appartenenti ai gusci di valenza degli atomi presenti nella molecola. Per esempio, un orbitale molecolare di H_2 è

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} \qquad (1)$$

dove ψ_{A1s} è l'orbitale 1*s* centrato su un atomo (A) e ψ_{B1s} è un orbitale 1*s* centrato sull'altro atomo (B). In termini tecnici, addizionare due funzioni d'onda (a volte con diversi coefficienti di peso) corrisponde a «formare una combinazione lineare» e l'orbitale molecolare descritto dall'Equazione 1 è una **combinazione lineare di orbitali atomici** (LCAO). Qualsiasi orbitale molecolare formato dalla combinazione lineare di orbitali atomici appartenenti ad atomi diversi è definito **LCAO-MO**. A questo punto gli orbitali molecolari non contengono ancora elettroni: l'orbitale molecolare non è che una combinazione, nella fattispecie una somma, di funzioni d'onda. Al pari degli orbitali atomici, l'orbitale molecolare rappresentato dall'Equazione 1 è una funzione matematica ben definita, calcolabile in ogni punto dello spazio e visualizzabile nelle tre dimensioni.

L'LCAO-MO dell'Equazione 1 ha energia minore dell'uno e dell'altro orbitale atomico utilizzati per costruirlo. I due orbitali atomici sono simili a onde centrate su nuclei distinti; tra questi le onde interferiscono costruttivamente a vicenda, nel senso che l'ampiezza totale della funzione d'onda aumenta dove esse si sovrappongono (Figura 2G.1). L'ampiezza aumentata nella regione internucleare indica che tra i due nuclei si registra una densità di probabilità aumentata. Qualsiasi elettrone che occupa l'orbitale molecolare è legato a entrambi i nuclei e possiede energia minore di quando è vincolato a un orbitale atomico di un solo atomo. Inoltre, poiché ora l'elettrone occupa un volume maggiore di quando appar-

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La teoria degli orbitali molecolari è il più comune approccio quantomeccanico alla descrizione della struttura elettronica delle molecole. Viene applicata in tutta la trattazione della chimica ed è essenziale per la comprensione delle proprietà dei materiali moderni.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo presuppone la conoscenza degli orbitali atomici (Capitolo 1D). È inoltre necessario conoscere l'interpretazione di Born delle funzioni d'onda (Capitolo 1C) e saper applicare il principio di Aufbau per descrivere le strutture elettroniche degli atomi multielettronici (Capitolo 1E).

O Mentre gli orbitali ibridi sono combinazioni lineari di orbitali atomici sullo stesso atomo, gli orbitali molecolari sono formati a partire da combinazioni lineari di orbitali atomici che possono trovarsi su atomi diversi.

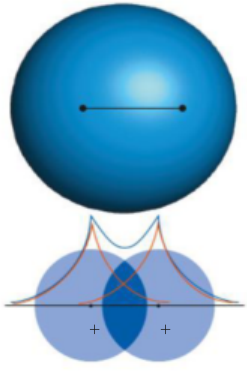


Figura 2G.1 Quando due orbitali 1s si sovrappongono in una regione dello spazio in modo tale che le loro funzioni d'onda abbiano lo stesso segno, le funzioni d'onda (curve in arancione) interferiscono costruttivamente, generando tra i due nuclei una regione di ampiezza accresciuta (curva in blu).

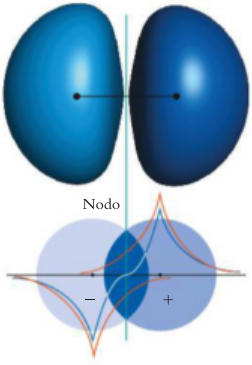


Figura 2G.2 Quando due orbitali 1*s* si sovrappongono nella stessa regione dello spazio in modo tale che le loro funzioni d'onda abbiano segno contrario, le funzioni d'onda interferiscono distruttivamente, generando tra i due nuclei una regione di ampiezza diminuita e un nodo (linea verticale blu).

tiene a un unico atomo, esso esprime anche meno energia cinetica, come avviene per una particella confinata in una scatola di maggiori dimensioni (Capitolo 1C). La combinazione di orbitali atomici che si risolve in un abbassamento complessivo dell'energia, come quella nell'Equazione 1, si chiama **orbitale legante**.

Un aspetto importante della teoria degli orbitali molecolari è che

N orbitali atomici sovrapponendosi danno origine a *N* orbitali molecolari.

Nell'idrogeno molecolare, dove costruiamo gli LCAO-MO da due orbitali atomici, dobbiamo attenderci *due* orbitali molecolari. Il secondo di tali orbitali ha la forma

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} \qquad (2)$$

Il segno negativo indica che l'ampiezza di ψ_{B1s} *si sottrae* a quella di ψ_{A1s} là dove essi si sovrappongono (Figura 2G.2), e che è presente una superficie nodale dove gli orbitali si elidono totalmente. Nella molecola dell'idrogeno la superficie nodale è un piano passante a metà tra i due nuclei. Quando un elettrone occupa questo orbitale, esso sarà escluso della regione internucleare e, conseguentemente, avrà energia più elevata rispetto al caso in cui occupi uno solo dei due orbitali atomici. La combinazione di orbitali atomici che produce un aumento di energia rispetto a quella degli orbitali atomici originali, come quella descritta dall'Equazione 2, si chiama **orbitale antilegante**.

È utile sapere che... concretamente il segno negativo nell'Equazione 2 sta a significare che si inverte il segno di ψ_{B1s} ovunque (per cui un picco diventa una valle e viceversa) per poi sommare (ovvero, sovrapporre) la funzione d'onda risultante a ψ_{A1s}.

Le energie relative degli orbitali atomici originari e degli orbitali molecolari legante e antilegante sono riportate in un **diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari** come quello nella Figura 2G.3. L'aumento di energia dell'orbitale antilegante è approssimativamente uguale o di poco superiore all'abbassamento di energia associato al corrispondente orbitale legante.

Gli orbitali molecolari si formano combinando linearmente gli orbitali atomici: quando questi interferiscono costruttivamente, danno origine a orbitali leganti; quando interferiscono distruttivamente, danno origine a orbitali antileganti. *N* orbitali atomici generano *N* orbitali molecolari.

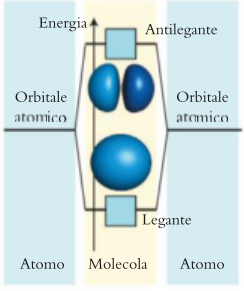


Figura 2G.3 Diagramma dei livelli energetici per gli orbitali molecolari leganti e non leganti ottenibili da due orbitali *s*. Il diverso segno degli orbitali *s* (che rispecchia il loro modo di combinarsi per formare l'orbitale molecolare) è rappresentato dalle diverse tonalità di blu nella molecola.

2G.2 La configurazione elettronica delle molecole biatomiche

La descrizione degli orbitali molecolari delle molecole biatomiche omonucleari richiede innanzitutto che tutti i possibili orbitali molecolari siano costruiti a partire dagli orbitali atomici del guscio di valenza disponibili. Fatto ciò, gli elettroni di valenza saranno assegnati agli orbitali molecolari con lo stesso procedimento previsto dal principio di Aufbau per gli orbitali atomici (Capitolo 1E). In definitiva,

1. si dispongono gli elettroni dapprima negli orbitali molecolari con la minima energia, poi in quelli di energia via via crescente;
2. in obbedienza al principio di esclusione di Pauli, ogni orbitale farà posto a non più di due elettroni e, se due elettroni trovano posto nel medesimo orbitale, essi dovranno essere appaiati (↑↓);
3. qualora siano disponibili più orbitali molecolari della stessa energia, gli elettroni li occuperanno singolarmente uno dopo l'altro adottando spin paralleli (regola di Hund).

In H_2 due orbitali atomici 1*s* (uno per ciascun atomo) si combinano per formare due orbitali molecolari. Chiamiamo l'orbitale legante σ_{1s} e quello antilegante $\sigma_{1s}^{\star}$. Il pedice 1*s* indica gli orbitali atomici dai quali derivano gli orbitali

molecolari. La lettera σ indica che abbiamo costruito un «orbitale σ», un orbitale a forma di salsicciotto. Più formalmente:

- un **orbitale σ** è un orbitale molecolare dotato di simmetria cilindrica e privo di piani nodali che contengano l'asse internucleare.

Sono presenti e disponibili due elettroni, uno per ciascun atomo H, ed entrambi vanno a occupare l'orbitale legante (quello di energia inferiore), determinando la configurazione σ_{1s}^2 (Figura 2G.4). Essendo occupato solamente l'orbitale legante, l'energia della molecola sarà minore di quella del sistema di atomi separati, perciò l'idrogeno esisterà nella forma molecolare H_2. La presenza di due elettroni in un orbitale σ configura un legame σ, come il legame σ della teoria VB. Tuttavia, anche un unico elettrone sarebbe in grado di tenere uniti due atomi, sia pure con una forza dimezzata rispetto a quella generata dalla coppia. Pertanto, in contrasto con la teoria di Lewis e con quella del legame di valenza, la coppia di elettroni non è indispensabile ai fini del legame, bensì costituisce semplicemente il massimo numero di elettroni che il principio di esclusione di Pauli permette di associare a uno stesso orbitale molecolare.

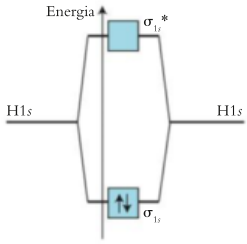


Figura 2G.4 I due elettroni in una molecola H_2 occupano l'orbitale molecolare a più bassa energia (legante) e danno origine a una molecola stabile.

Estendiamo ora queste idee ad altre molecole biatomiche omonucleari degli elementi del periodo 2. Il primo passo consisterà nel costruire il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari a partire dagli orbitali atomici del guscio di valenza degli atomi. Dato che gli atomi del periodo 2 possiedono nel proprio guscio di valenza orbitali 2*s* e 2*p*, gli orbitali molecolari si formano in seguito alla sovrapposizione di questi orbitali atomici. Vi è un totale di otto orbitali atomici (un orbitale 2*s* e tre orbitali 2*p* per ciascun atomo), quindi sono prevedibili otto orbitali molecolari. I due orbitali 2*s* si sovrappongono per formare due orbitali molecolari σ, uno legante (σ_{2s}), l'altro antilegante (σ_{2s}*); essi assomigliano agli orbitali σ_{1s} e σ_{1s}* di H_2. I tre orbitali 2*p* su ciascuno dei due atomi contigui (in tutto, sei orbitali) possono sovrapporsi in due modi diversi, dando origine ai restanti sei orbitali molecolari. I due orbitali 2*p* orientati uno verso l'altro lungo l'asse internucleare formano, là dove si sovrappongono, un orbitale σ legante (σ_{2p}) e un orbitale σ* antilegante (σ_{2p}*) (Figura 2G.5). Una coppia di orbitali 2*p* perpendicolari all'asse internucleare dà luogo a «orbitali π» leganti e antileganti (Figura 2G.6). Più formalmente:

- un **orbitale π** è un orbitale molecolare caratterizzato da un piano nodale che contiene l'asse internucleare.

Vi sono due orbitali 2*p* perpendicolari all'asse internucleare su ognuno dei due atomi, perciò dalla loro sovrapposizione avranno origine quattro orbitali molecolari, due leganti π_{2p} e due antileganti π_{2p}*.

O In un approccio computazionale esatto, si costruiscono gli orbitali molecolari partendo non solo dagli orbitali di valenza, ma anche da quelli dei gusci interni.

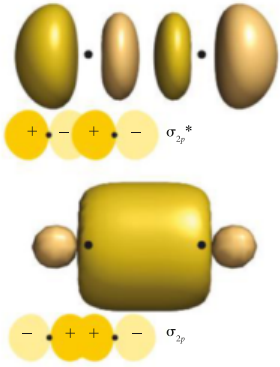


Figura 2G.5 Due orbitali *p* possono sovrapporsi, formando orbitali σ leganti (in basso) e antileganti (in alto). Si noti che nella combinazione antilegante è presente un nodo tra i due nuclei. Entrambi gli orbitali σ hanno nodi che passano per i nuclei, ma non nodi lungo gli assi di legame.

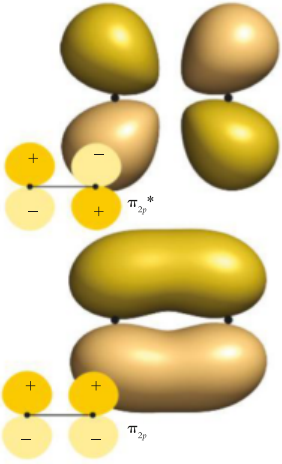


Figura 2G.6 Due orbitali *p* possono sovrapporsi lateralmente dando origine a orbitali π leganti (in basso) e antileganti (in alto). Si noti che l'orbitale antilegante mostra un piano nodale interposto tra i nuclei. Entrambi gli orbitali hanno un nodo che passa per il nucleo e, se guardati lungo l'asse internucleare, appaiono simili agli orbitali *p*.

Il calcolo dettagliato mostra che da molecola a molecola si registrano piccole differenze nell'ordine dei livelli energetici (Scheda 2G.1). La Figura 2G.7 riporta l'ordine dei livelli energetici per le molecole degli elementi del periodo 2, a eccezione di O_2 e di F_2, per le quali bisogna riferirsi alla Figura 2G.8. Per queste due molecole l'ordine dei livelli energetici si spiega facilmente. In primo luogo, poiché gli atomi O ed F hanno molti elettroni che contribuiscono allo schermaggio, gli orbitali 2*s* giacciono molto al di sotto degli orbitali 2*p*, per cui possiamo pensare di costruire gli orbitali σ dai due insiemi separati di orbitali atomici. Tuttavia, dato che gli atomi dei primi elementi del periodo hanno meno elettroni, gli orbitali 2*s* e 2*p* hanno energie tra loro più simili di quanto non si osservi per O e F. Di conseguenza, non è più possibile pensare di costruire orbitali σ utilizzando gli orbitali 2*s* o $2p_z$ separatamente: tutti e quattro questi orbitali dovranno essere impiegati per costruire gli orbitali σ. È difficile prevedere, senza rifarsi a calcoli dettagliati, dove si disporranno questi quattro orbitali, e nella pratica si osserva che essi si dispongono come mostrato nella Figura 2G.7.

SCHEDA 2G.1 Come facciamo a sapere... qual è l'energia degli orbitali molecolari?

L'energia degli orbitali si calcola risolvendo l'equazione di Schrödinger con software dedicati, disponibili in commercio, e giunti ormai a un tale grado di perfezione che il metodo non presenta maggiore difficoltà rispetto a scrivere il nome di una molecola o disegnarla sullo schermo. Questi valori, tuttavia, sono teorici; come si fa a determinare le energie orbitaliche sperimentalmente?

Uno dei metodi più diretti è la spettroscopia fotoelettronica (PES), fondamentalmente basata sull'effetto fotoelettrico (Capitolo 1B). Uno spettrometro fotoelettronico (Figura 1) comprende una sorgente di radiazione ad alta frequenza. Per le molecole si usa il più delle volte la radiazione ultravioletta; per esplorare gli orbitali immersi in profondità dentro i solidi si ricorre invece ai raggi X. In entrambi i campi di frequenza i fotoni hanno tanta energia da poter espellere gli elettroni dagli orbitali molecolari che occupano.

Supponiamo che la frequenza della radiazione sia ν, per cui ogni fotone avrà energia $h\nu$. L'elettrone che occupi un orbitale molecolare si colloca a un livello di energia E_{orbitale} al di sotto dello zero (corrispondente allo stato dell'elettrone lontano dalla molecola). Il fotone che collideràcon l'elettrone potrà sbalzarlo fuori della molecola a condizione che sia in grado di fornire perlomeno quella energia. L'eventuale energia residua del fotone, $h\nu - E_{\text{orbitale}}$, comparirà sotto forma di energia cinetica, E_k, dell'elettrone espulso:

$$h\nu - E_{\text{orbitale}} = E_k$$

Conosciamo ν, la frequenza della radiazione adoperata per bombardare le molecole; quindi, misurando l'energia cinetica, E_k, dell'elettrone espulso potremmo risolvere questa espressione per trovare l'energia dell'orbitale, E_{orbitale}.

L'energia cinetica dell'elettrone espulso dipende dalla sua velocità, v, in quanto $E_k = 1/2\, m_e v^2$ (*Fondamenti* A). Lo spettrometro fotoelettronico funziona come lo spettrometro di massa, nel senso che misura la v degli elettroni proprio come uno spettrometro di massa misura la velocità degli ioni (come abbiamo visto in *Fondamenti* B). In questa tecnica gli elettroni attraversano un campo elettrico o magnetico che li devia dal loro percorso. Variando l'intensità del campo muta anche il percorso degli elettroni, finché essi cadono nel rilevatore, generando un segnale. Dall'intensità del campo necessario a generare il segnale si può ricavare la velocità degli elettroni espulsi da un determinato orbitale. Dalla velocità possiamo calcolare l'energia cinetica degli elettroni, dalla quale si dedurrà l'energia dell'orbitale di provenienza.

Nella Figura 2 compare lo spettro fotoelettronico dell'azoto. I vari picchi corrispondono a elettroni espulsi da orbitali di energia differente, e l'analisi dettagliata mostra che lo spettro costituisce un buon quadro della struttura qualitativa degli orbitali (come è rappresentata in **1**).



Figura 1 Rappresentazione schematica di uno spettrometro fotoelettronico.

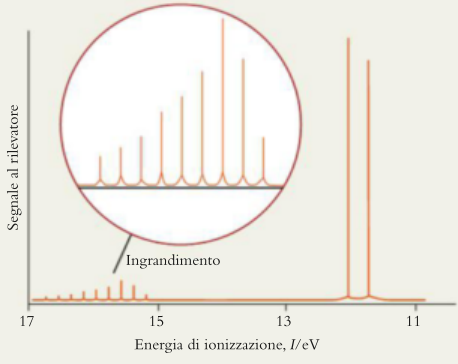


Figura 2 Lo spettro fotoelettronico dell'azoto (N_2) presenta vari picchi, e tale schema indica che gli elettroni si possono trovare nella molecola su più livelli energetici. Ogni gruppo principale di righe corrisponde all'energia di un orbitale molecolare. La «struttura fine» aggiuntiva, associata ad alcuni gruppi di righe, è dovuta all'eccitazione vibrazionale della molecola che accompagna l'espulsione di un elettrone.

Figura 2G.7 Tipico diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per le molecole biatomiche omonucleari da Li_2 a N_2. Ciascun quadrato rappresenta un orbitale molecolare e può far posto a due elettroni.

Una volta definiti gli orbitali molecolari disponibili, si potrà disegnare la configurazione elettronica dello stato fondamentale della molecola applicando il principio di Aufbau. Consideriamo, a titolo di esempio, N_2. Poiché l'azoto rientra nel gruppo 15, ogni suo atomo fornirà cinque elettroni di valenza, il che vuol dire che occorrerà assegnare dieci elettroni agli otto orbitali molecolari rappresentati nella Figura 2G.7. Due andranno nell'orbitale σ_{2s}. I due successivi accederanno all'orbitale $\sigma_{2s}{}^{\star}$. Si prosegue con i due orbitali π_{2p}, che possono far posto a quattro elettroni in tutto. Gli ultimi due elettroni dovranno entrare nell'orbitale σ_{2p}. In ultima analisi, la configurazione dello stato fondamentale è

$$N_2\text{:}\ \ \sigma_{2s}{}^2\,\sigma_{2s}{}^{\star 2}\,\pi_{2p}{}^4\,\sigma_{2p}{}^2$$

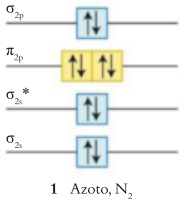
riportata in (**1**), dove ciascun quadratino rappresenta un orbitale molecolare.

A prima vista la descrizione di N_2 basata sugli orbitali molecolari appare del tutto diversa da quella di Lewis (:N≡N:). In realtà, invece, è assai simile, e la somiglianza si rivela se si prende in esame l'*ordine di legame*. Nell'ambito della teoria degli orbitali molecolari, l'**ordine di legame**, b, è definito come il numero netto di legami che tiene conto dell'elisione dei legami a opera degli antilegami:

$$\text{ordine di legame} = \tfrac{1}{2} \times (\text{numero degli elettroni negli orbitali leganti} - \text{numero degli elettroni negli orbitali antileganti})$$

$$b = \tfrac{1}{2} \times (N_e - N_e{}^{\star}) \qquad (3)$$

Qui N_e indica il numero degli elettroni negli orbitali molecolari leganti e $N_e{}^{\star}$ quello degli elettroni assegnati agli orbitali molecolari antileganti. In N_2 vi sono otto elettroni in orbitali leganti e due elettroni in orbitali antileganti, per cui l'ordine di legame è $1/2(8 - 2) = 3$, e ciò vuol dire che N_2 presenta effettivamente tre legami tra gli atomi N, proprio come prevedeva la struttura di Lewis.



1 Azoto, N_2

IN PRATICA... **2G.1 Come determinare la configurazione elettronica e l'ordine di legame di una specie biatomica omonucleare**

Il fondamento concettuale

N orbitali atomici di valenza, sovrapponendosi, formano N orbitali molecolari. La configurazione elettronica dello stato fondamentale di una molecola si deduce applicando il principio di Aufbau per associare tutti gli elettroni di valenza agli orbitali molecolari disponibili. L'ordine di legame è il numero netto di legami nella molecola.

Il procedimento

Fase 1 Si individuano *tutti* gli orbitali atomici dei gusci di valenza, ignorando il numero degli elettroni che contengono.

Fase 2 Si utilizzano le coppie compatibili di orbitali atomici del guscio di valenza per costruire un orbitale molecolare legante e uno antilegante e disegnare il risultante diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari (vedi Figure 2G.7 e 2G.8).

Fase 3 Si contano tutti gli elettroni presenti nei gusci di valenza dei due atomi. Se la specie in esame è uno ione, si regola il numero degli elettroni per tener conto della carica.

Fase 4 Si associano gli elettroni agli orbitali molecolari secondo il principio di Aufbau.

Fase 5 Per determinare l'ordine di legame, si sottrae il numero degli elettroni appartenenti agli orbitali antileganti da quello degli elettroni presenti negli orbitali leganti e si divide il risultato per 2 (Equazione 3).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 2G.1.

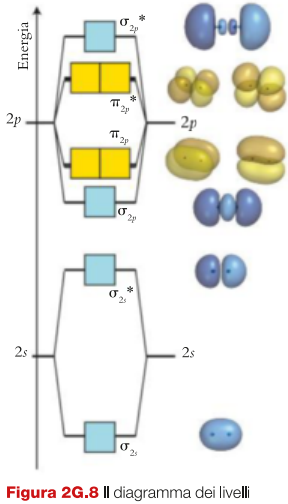


Figura 2G.8 Il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per le molecole biatomiche omonucleari sul lato destro del periodo 2, nello specifico O_2 e F_2.

ESEMPIO 2G.1 **Stabilire la configurazione elettronica dello stato fondamentale e l'ordine di legame di una molecola o di uno ione biatomico omonucleare**

Un modo per dedurre le reattività caratteristiche dei diversi composti è identificare le forze dei loro legami, in quanto i legami deboli possono spesso essere scissi con facilità. L'ordine di legame fornisce un'indicazione sulla forza dei legami. Scrivete la configurazione elettronica dello stato fondamentale della molecola del fluoro e calcolatene l'ordine di legame.

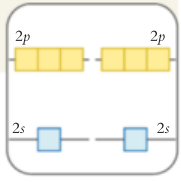
PREVISIONE Poiché la struttura di Lewis di F_2 è :F—F:, ci si aspetta che l'ordine di legame sia 1.

STRATEGIA Si costruisce il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari e si ricorre al principio di Aufbau per disporvi gli elettroni di valenza, come descritto nell'inserto «In pratica…» 2G.1. Per finire, si calcola l'ordine di legame dalla configurazione risultante.

RISOLUZIONE

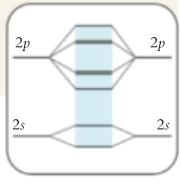
Fase 1 Identifichiamo *tutti* gli orbitali atomici di valenza, ignorando per ora quanti elettroni essi contengono.

Ciascun atomo fornisce un orbitale 2*s* e tre orbitali 2*p*, per un totale di otto orbitali.



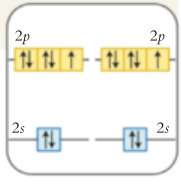
Fase 2 Associamo gli orbitali atomici del guscio di valenza per costruire gli orbitali molecolari leganti e antileganti, e disegniamo il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari.

Vedi Figura 2G.8.



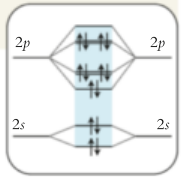
Fase 3 Contiamo il numero totale degli elettroni presenti nei gusci di valenza dei due atomi.

$$2 \times 7 = 14$$



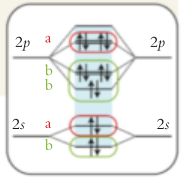
Fase 4 Sistemiamo gli elettroni negli orbitali molecolari seguendo il principio di Aufbau:

$$\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{\star 2}\sigma_{2p}{}^2\pi_{2p}{}^4\pi_{2p}{}^{\star 4}$$



Fase 5 Per determinare l'ordine di legame, *b*, sottraiamo il numero di elettroni negli orbitali antileganti (a) dal numero negli orbitali leganti (b), e dividiamo il risultato per 2 (Equazione 3):

$$b = \tfrac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 4)] = 1$$



CONCLUSIONE Come previsto, F_2 mostra un legame singolo, in accordo con la struttura di Lewis. Si noti che i primi dieci elettroni ricalcano la configurazione di N_2 (fatta eccezione per l'inversione di ordine tra gli orbitali σ_{2p} e π_{2p}).

Autoesame 2G.1A Ricavate la configurazione elettronica e l'ordine di legame dello ione carburo, C_2^{2-}.

[*Risposta*: $\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{\star 2}\pi_{2p}{}^4\sigma_{2p}{}^2$, $b = 3$]

Autoesame 2G.1B Suggerite la configurazione dello ione O_2^+ e indicatene l'ordine di legame.

Esercizi correlati 2G.1-2G.4, 2G.11, 2G.12

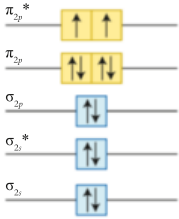
La configurazione elettronica dello stato fondamentale di O_2 si stabilisce introducendo i dodici elettroni di valenza (sei per atomo) negli orbitali molecolari illustrati nella Figura 2G.8. I primi dieci ricalcano la configurazione di F_2, come nell'Esempio 2G.1. In base al principio di Aufbau, gli ultimi due elettroni occuperanno i due distinti orbitali $\pi_{2p}{}^\star$, con spin parallelo. La configurazione sarà pertanto

$$O_2\text{: }\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{\star 2}\sigma_{2p}{}^2\pi_{2p}{}^4\pi_{2p}{}^{\star 1}\pi_{2p}{}^{\star 1}$$

come mostrato in (**2**). Tale conclusione costituisce un piccolo successo della teoria degli orbitali molecolari e questa configurazione trova conferma in un importante test sperimentale. Bisogna infatti considerare che le sostanze possono essere classificate in base al loro comportamento in un campo magnetico: una **sostanza diamagnetica** tende ad allontanarsi da un campo magnetico, mentre una **sostanza paramagnetica** tende a penetrarvi. In altri termini, il *diamagnetismo* indica che tutti gli elettroni in una molecola sono appaiati, mentre il *paramagnetismo* indica che la molecola possiede elettroni spaiati (Scheda 2G.2). In base all'approccio di Lewis e alla teoria VB, O_2 dovrebbe essere diamagnetico. In realtà, invece, l'ossigeno è risultato essere paramagnetico (Figura 2G.9), proprio come suggerisce la teoria MO, in quanto i due elettroni $\pi^\star$ non sono appaiati. L'ordine di legame di O_2 è

$$b = \tfrac{1}{2}\{\overbrace{(2+2+4)}^{N_c}\overbrace{(2+1+1)}^{N_c{}^\star}\} = 2$$

Il doppio legame di tale molecola è, di fatto, un legame σ più due «*mezzi* legami π», ciascuno costituito da una coppia di elettroni leganti e da un elettrone antilegante.



2 Ossigeno, O_2

SCHEDA 2G.2 Come facciamo a sapere... che gli elettroni non sono appaiati?

La maggior parte dei materiali più comuni è *diamagnetica*, il che vuol dire che un campione della sostanza esaminata tende ad allontanarsi dal campo magnetico. L'effetto è molto piccolo, ma rivelabile sospendendo un campione lungo e sottile al piatto di una bilancia, tra i poli di un elettromagnete. Il dispositivo, che un tempo costituiva la tecnica principale utilizzata per misurare le proprietà magnetiche di un campione, si chiama *bilancia di Gouy* (Figura 1). Instaurando il campo magnetico il campione tenderà a innalzarsi, per uscire dal campo, e in apparenza peserà meno che in assenza del campo. Il diamagnetismo deriva dall'effetto del campo magnetico sugli elettroni presenti nelle molecole: il campo costringe gli elettroni a circolare attraverso l'intelaiatura nucleare e, poiché gli elettroni sono particelle cariche, da tale circolazione si produce una corrente. Questa corrente circolante genera a sua volta un campo magnetico, che si oppone a quello esterno. Per minimizzarne gli effetti il campione tende ad allontanarsi dal campo.

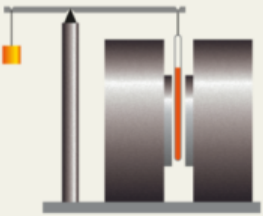


Figura 1 Per rivelare il carattere magnetico di un campione si usa la bilancia di Gouy, che permette di stabilire in quale misura il campione viene allontanato dal campo magnetico (sostanze diamagnetiche) o viene risucchiato al suo interno (sostanze paramagnetiche).

I composti che contengono elettroni spaiati sono *paramagnetici* e tendono a penetrare nel campo magnetico, perciò nella bilancia di Gouy si riconoscono per l'aumento del peso apparente causato dall'applicazione del campo esterno. Il paramagnetismo ha origine dagli spin elettronici, i quali si comportano come magnetini lineari che tendono ad allinearsi con il campo esterno (Figura 2). Quanto più numerosi sono quelli che possono assumere tale allineamento, tanto maggiore è l'abbassamento dell'energia e tanto più il campione tende a immergersi nel campo applicato, risultando apparentemente più pesante. L'ossigeno è una sostanza paramagnetica perché possiede ben due elettroni spaiati: tale proprietà si sfrutta per rilevare la concentrazione di questo gas nelle incubatrici. I radicali sono tutti paramagnetici: è il caso di molti composti degli elementi del blocco *d*, che possiedono in vario numero elettroni *d* spaiati.

L'approccio moderno alla misurazione delle proprietà magnetiche si basa sull'uso di un *dispositivo superconduttore a interferenza quantica* (SQUID), che è altamente sensibile a piccoli campi magnetici e può effettuare misurazioni molto precise anche su piccoli campioni.

(*segue*)

SCHEDA 2G.2 (*continua*)

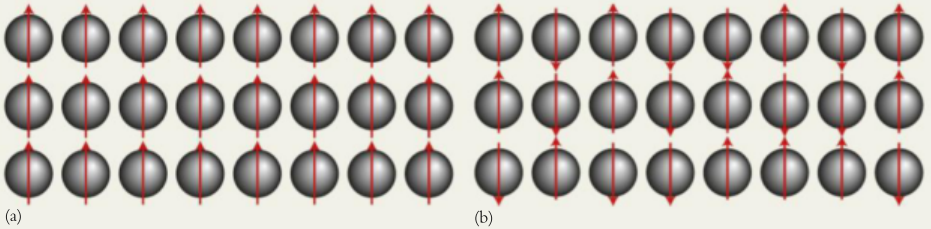


Figura 2 (a) In un campo magnetico gli spin elettronici sono allineati sia nei materiali paramagnetici sia in quelli ferromagnetici (il ferromagnetismo è descritto nel Capitolo 3J). (b) In un materiale paramagnetico gli spin riacquistano l'orientazione casuale una volta estinto il campo magnetico esterno, mentre nei materiali ferromagnetici essi rimangono allineati anche dopo che il campo è estinto.



Figura 2G.9 Le proprietà paramagnetiche dell'ossigeno si rendono evidenti versando l'ossigeno liquido tra i poli di un magnete. Invece di scorrere, esso aderisce al magnete. (© 1992 Richard Megna–Fundamental Photographs.)

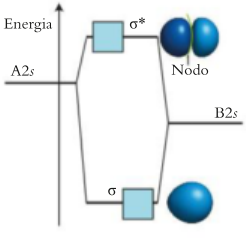


Figura 2G.10 Tipico diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari σ per una molecola biatomica eteronucleare AB; il contributo relativo degli orbitali atomici a quelli molecolari è rappresentato dalle dimensioni relative delle sfere che rappresentano gli orbitali atomici costituenti e dalla posizione orizzontale dei quadrati. In questo esempio, A è l'elemento più elettronegativo tra i due.

Riflessione Si può spiegare l'elevata reattività del fluoro gassoso facendo riferimento alla teoria degli orbitali molecolari?

La configurazione elettronica dello stato fondamentale delle molecole biatomiche si deduce formando gli orbitali molecolari a partire da tutti gli orbitali atomici del guscio di valenza dei due atomi e introducendo gli elettroni di valenza negli orbitali molecolari in ordine di energia crescente, in accordo con il principio di Aufbau.

2G.3 Il legame nelle molecole biatomiche eteronucleari

Il legame nelle **molecole biatomiche eteronucleari**, costituite da atomi di due elementi diversi, è polare, e gli elettroni sono condivisi in misura disuguale dai due atomi. Di conseguenza, l'Equazione 1 diventa la combinazione lineare

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \qquad (4)$$

dove i coefficienti c_A e c_B non sono uguali. Dato che i quadrati delle funzioni d'onda vengono interpretati in termini di probabilità, se c_A^2 è grande, l'orbitale molecolare sarà molto simile all'orbitale atomico A e la densità elettronica sarà maggiore in prossimità di A; se c_B^2 è grande, l'orbitale molecolare sarà più simile all'orbitale atomico B e la densità elettronica sarà maggiore in prossimità di B. In termini generali, l'atomo con gli orbitali atomici di minor energia contribuisce in maggior misura alla costruzione degli orbitali molecolari e nelle sue vicinanze si registrerà una maggiore densità elettronica. A determinare il tipo di legame sono pertanto i valori di c_A^2 e di c_B^2:

- in un *legame covalente apolare* $c_A^2 = c_B^2$ e la coppia degli elettroni risulta condivisa ugualmente tra i due atomi;
- in un *legame ionico*, il coefficiente relativo a uno degli ioni (il catione) è quasi zero, perché l'altro ione (l'anione) ha catturato pressoché tutta la densità elettronica;
- in un *legame covalente polare*, l'orbitale atomico appartenente all'atomo più elettronegativo ha energia minore, quindi contribuisce in maggior misura a costituire l'orbitale molecolare di minima energia.

Quest'ultimo punto si riferisce agli elettroni negli orbitali leganti. Per gli elettroni negli orbitali antileganti, vale il contrario: il contributo maggiore proviene dall'atomo *meno* elettronegativo. Questa distinzione è illustrata nella Figura 2G.10.

Per determinare la configurazione elettronica dello stato fondamentale delle molecole biatomiche eteronucleari si segue lo stesso criterio adottato per le molecole biatomiche omonucleari, ma come prima cosa va modificato il diagramma dei livelli energetici. Consideriamo, per esempio, la molecola HF. Il legame σ consiste qui in una coppia elettronica associata a un orbitale σ costruito a partire da tutti gli orbitali atomici con la simmetria appropriata: si tratta de-

gli orbitali F2p_z e F2s e dell'orbitale H1s. Essendo l'elettronegatività del fluoro 3,98 e quella dell'idrogeno 2,20, si può presumere che l'orbitale σ legante sia composto principalmente da orbitali del fluoro e che l'orbitale σ* antilegante abbia fondamentalmente carattere di orbitale dell'idrogeno. Tale composizione trova conferma nel calcolo. Poiché è più probabile che i due elettroni dell'orbitale legante si trovino negli orbitali del fluoro che in quello H1s, sull'atomo di F si troverà una carica parziale negativa, su H una carica parziale positiva.

I diagrammi dei livelli energetici degli orbitali molecolari delle molecole biatomiche eteronucleari sono molto più difficili da prevedere in termini qualitativi (ma sono facilmente calcolabili impiegando software appositi, oggi di larga diffusione). Ciascun livello energetico deve essere calcolato esplicitamente, dal momento che gli orbitali atomici vi contribuiscono in misura differente. Inoltre, i diagrammi devono mostrare come tutti gli orbitali atomici dotati dell'appropriata simmetria contribuiscano a un dato orbitale molecolare. Questo requisito significa che, per quanto riguarda HF, gli orbitali σ si formano combinando sia gli orbitali s sia gli orbitali p_z degli atomi. Quando entrambi gli atomi si trovano nel periodo 2, ciascuno contribuisce con un orbitale s e con un orbitale p_z, per un totale di quattro orbitali atomici, da cui si possono formare quattro orbitali σ. Lo stesso accade per gli orbitali π: ci sono due tipi di orbitali atomici utilizzabili su ciascun atomo, gli orbitali p_x e quelli p_y; di conseguenza, si possono formare quattro orbitali π. La **Figura 2G.11** mostra il tipico schema calcolato per CO e per NO. Possiamo utilizzare questo diagramma per assegnare la configurazione elettronica, seguendo lo stesso procedimento descritto in precedenza per le molecole biatomiche omonucleari.

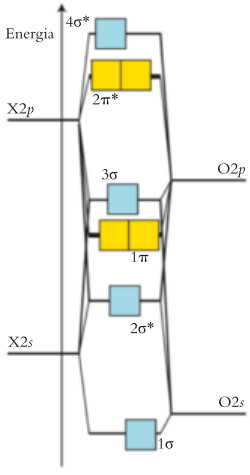


Figura 2G.11 Rappresentazione schematica degli orbitali molecolari calcolati per la molecola biatomica di un ossido, XO (dove X = C per CO, X = N per NO). Si noti che gli orbitali σ si formano dal mescolamento di orbitali s e p_z di entrambi gli atomi. Gli orbitali molecolari, denominati semplicemente 1σ, 2σ, ecc., sono riportati in ordine di energia crescente.

ESEMPIO 2G.2 **Stabilire la configurazione elettronica di una molecola o di uno ione biatomico eteronucleare**

Le molecole prendono parte a reazioni e formano composti con modalità che dipendono dalla disposizione degli elettroni intorno ai loro atomi. Per esempio, in questo modo è possibile comprendere perché il monossido di carbonio causi asfissia, legandosi fortemente al ferro dell'emoglobina e pertanto impedendo il legame delle molecole di ossigeno. Scrivete la configurazione elettronica dello stato fondamentale della molecola del monossido di carbonio.

PREVISIONE Si sa che il monossido di carbonio contiene un triplo legame, quindi la configurazione dovrà avere un ordine di legame pari a tre.

STRATEGIA Si assegnano gli elettroni agli orbitali riportati nella Figura 2G.11, nel rispetto del principio di Aufbau.

RISOLUZIONE Bisogna sistemare 4 + 6 = 10 elettroni di valenza (4 di C e 6 di O). La configurazione elettronica risultante, mostrata nella Figura 2G.11, è

$$\text{CO: } 1\sigma^2 2\sigma^{\star 2} 1\pi^4 3\sigma^2$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'ordine di legame è $b = 1/2 \times \{(2 + 4 + 2) - 2\} = 3$.

Autoesame 2G.2A Ricavate la configurazione elettronica dello stato fondamentale della molecola dell'ossido nitrico (monossido di azoto).

[*Risposta*: $1\sigma^2 2\sigma^{\star 2} 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^{\star 1}$]

Autoesame 2G.2B Ricavate la configurazione elettronica dello stato fondamentale dello ione cianuro, CN^-, assumendo che abbia un diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari identico a quello di CO.

Esercizi correlati 2G.13, 2G.14

Il legame delle molecole biatomiche eteronucleari comporta la condivisione in modo disuguale degli elettroni leganti. L'elemento più elettronegativo contribuisce in misura maggiore a costituire gli orbitali leganti, mentre l'altro contribuisce in misura maggiore a costituire gli orbitali antileganti.

2G.4 Gli orbitali nelle molecole poliatomiche

Nel caso delle molecole poliatomiche la teoria degli orbitali molecolari non segue principi diversi da quelli delineati per le molecole biatomiche, ma gli orbitali molecolari si distribuiscono su *tutti* gli atomi della molecola. La coppia elettronica associata a un orbitale legante contribuisce a tenere unita l'*intera* molecola e non soltanto due atomi. L'energia degli orbitali molecolari delle molecole poliatomiche può essere studiata sperimentalmente con l'ausilio della spettroscopia visibile e ultravioletta (Tecniche principali 2).

Un'importante molecola poliatomica è il benzene, C_6H_6, progenitore dei composti aromatici. Nell'ambito della descrizione del benzene basata sugli orbitali molecolari, tutti e trenta gli orbitali C2*s*, C2*p* e H1*s* contribuiscono a formare gli orbitali molecolari estesi all'intero insieme dei 12 atomi (sei C più sei H). Gli orbitali nel piano dell'anello (gli orbitali C2*s*, C2p_x e C2p_y su ciascun atomo di carbonio e tutti e sei gli orbitali H1*s*) danno origine a orbitali σ delocalizzati, che tengono uniti gli atomi C e a essi legano gli atomi H. I sei orbitali C2p_z, perpendicolari all'anello, concorrono alla formazione di orbitali π delocalizzati estesi all'intero anello.

L'asse *z* viene solitamente preso lungo l'asse principale di rotazione di una molecola.

I chimici, tuttavia (eccettuati quelli impegnati nel calcolo fine, che si servono del solo linguaggio previsto dalla teoria degli orbitali molecolari), nel discutere le molecole organiche di solito combinano le descrizioni che appartengono alla teoria MO con quelle proprie della teoria VB. Dato che il linguaggio dell'ibridizzazione e della sovrapposizione orbitalica ben si adatta alla descrizione dei legami σ, l'intelaiatura σ del benzene viene normalmente espressa in termini della teoria VB (Capitolo 2F). Così, per esempio, si parla dell'intelaiatura σ del benzene come se derivasse dalla sovrapposizione di orbitali ibridi sp^2 su atomi contigui. Poi, essendo la delocalizzazione un aspetto molto importante della componente π dei **doppi legami coniugati**, nei quali legami singoli e doppi si alternano lungo una catena o intorno a un anello come in —C=C—C=C—C=C—, si finisce con il trattare tali legami π in termini della teoria MO.

Nella descrizione del benzene che si fonda sulla teoria del legame di valenza ogni atomo C è ibridizzato sp^2 e ha un elettrone in ogni orbitale ibrido. Ogni C ha poi un orbitale p_z perpendicolare al piano definito dagli orbitali ibridi e contenente un elettrone. I due orbitali ibridi sp^2 di ogni atomo C si sovrappongono per formare legami σ con gli omologhi orbitali dei due atomi C adiacenti, generando l'angolo interno di 120° dell'esagono benzenico. Il terzo orbitale ibrido sp^2 che da ogni C punta all'esterno forma un legame σ con un atomo H. L'intelaiatura σ che ne risulta è identica a quella mostrata nella Figura 2F.13.

Riflessione Supponete di voler avere una descrizione della molecola del benzene completamente basata sulla teoria MO. Quanti orbitali σ dovreste costruire? Quanti di essi sarebbero occupati?

Nella parte della descrizione che si basa sul linguaggio della teoria degli orbitali molecolari, i sei orbitali C2p_z formano sei orbitali π delocalizzati: la loro forma è illustrata nella Figura 2G.12 e la loro energia nella Figura 2G.13. Il carattere degli orbitali muta da legante netto ad antilegante netto con l'aumentare del numero dei nodi internucleari da 0 (totalmente legante) a sei (totalmente antilegante).

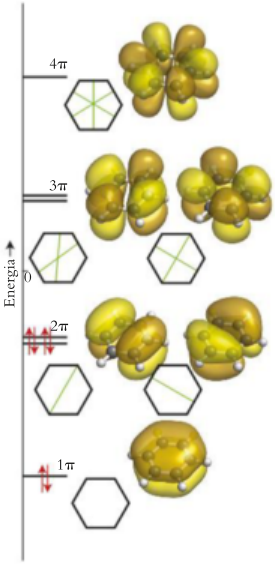


Figura 2G.12 I sei orbitali π del benzene vanno da pienamente legante (nessun nodo internucleare) a pienamente antilegante (sei nodi internucleari). Lo zero dell'energia corrisponde all'energia complessiva degli atomi completamente separati. I tre orbitali di energia negativa hanno netto carattere legante.

Ciascun atomo di carbonio fornisce un elettrone per gli orbitali π. Due elettroni occupano l'orbitale legante di energia minima e i quattro elettroni rimanenti occupano gli orbitali successivi in ordine di energia (due orbitali della stessa energia). La Figura 2G.13 illustra una delle ragioni della grande stabilità del benzene: gli elettroni π occupano solo orbitali a netto effetto legante, mentre non risulta occupato nessuno di quelli antileganti e, perciò, destabilizzanti.

La delocalizzazione degli elettroni è un altro banco di prova della teoria MO. La teoria di Lewis non riesce a rendere conto della struttura delle molecole di diborano, B_2H_6, un gas incolore che si incendia a contatto con l'aria. Il problema è che il diborano possiede solo 12 elettroni di valenza (tre provenienti da ciascun atomo B e uno proveniente da ciascun atomo H); tuttavia, per disegnarne la struttura di Lewis, occorrerebbero almeno sette legami, e quindi 14 elettroni, per legare tutti e otto gli atomi.

Il diborano è un esempio di **composto elettron-deficiente**, cioè un composto i cui elettroni di valenza sono troppo pochi perché si possa rappresentare una struttura di Lewis valida. La teoria VB riesce a giustificare le strutture dei composti elettron-deficienti in termini di risonanza, ma la spiegazione fornita non è chiara. La teoria MO, invece, spiega l'esistenza delle molecole elettron-deficienti in modo impeccabile: dato che l'influsso legante della coppia elettronica si diffonde su tutti gli atomi della molecola, non è necessaria una coppia di elettroni per ogni coppia di atomi. Un numero più piccolo di coppie elettroniche estese a tutta la molecola può risultare capace di legare gli atomi, specie se i loro nuclei non sono eccessivamente carichi e, di conseguenza, non si respingono troppo intensamente.

Un altro problema risolto grazie alla teoria degli orbitali molecolari è l'esistenza dei composti ipervalenti, composti nei quali l'atomo centrale forma più legami di quelli consentiti dalla regola dell'ottetto (Capitolo 2C). In base alla teoria del legame di valenza, per giustificare simili composti è necessario ricorrere agli schemi di ibridizzazione. Per esempio, il guscio di valenza espanso degli elementi del periodo 3 in composti come SF_6 si spiega in termini dello schema di ibridizzazione sp^3d^2. Tuttavia, gli orbitali d dello zolfo si trovano a energie relativamente elevate e non sono accessibili per i legami. In base alla teoria degli orbitali molecolari si può elaborare per SF_6 uno schema di legame che non coinvolge gli orbitali d. I quattro orbitali di valenza dell'atomo di zolfo e i sei orbitali degli atomi di fluoro che puntano verso l'atomo di zolfo, per un totale di 10 orbitali atomici, si combinano per formare 10 orbitali molecolari distribuiti secondo il diagramma energetico descritto nella **Figura 2G.14**. I 12 elettroni occupano i sei orbitali di minor energia, con carattere legante o non legante, e in tal modo tengono uniti tutti gli atomi senza coinvolgere gli orbitali d. Poiché sono occupati quattro orbitali leganti, l'ordine medio di legame per ciascun legame S—F è 2/3.

Secondo la teoria degli orbitali molecolari, la delocalizzazione degli elettroni in una molecola poliatomica estende l'effetto legante degli elettroni sull'intera molecola.

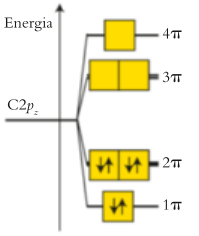


Figura 2G.13 Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari π del benzene. Nello stato fondamentale della molecola sono occupati solamente gli orbitali a carattere nettamente legante.

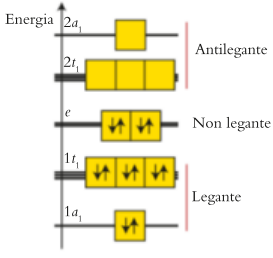


Figura 2G.14 Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari di SF_6 e il relativo riempimento con i 12 elettroni di valenza degli atomi. Si noti che gli orbitali antileganti non sono occupati e che nell'insieme vi è un'interazione legante netta anche se non sono coinvolti orbitali d.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che, secondo la teoria degli orbitali molecolari, gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda che si distribuiscono su tutti gli atomi della molecola; ciascun orbitale può essere occupato da un massimo di due elettroni. Sapete che esistono orbitali σ e π, e orbitali leganti e antileganti. La loro occupazione sistematica secondo il principio di Aufbau viene utilizzata per prevedere la configurazione elettronica dello stato fondamentale di una molecola. Avete visto inoltre che la teoria MO riesce a spiegare il paramagnetismo delle molecole e l'esistenza di molecole elettron-deficienti e ipervalenti.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Costruire e interpretare un diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per specie biatomiche omonucleari (Paragrafo 2G.2).
- ☐ **2.** Ricavare la configurazione elettronica dello stato fondamentale delle molecole biatomiche del periodo 2 («In pratica…» 2G.1 ed Esempi 2G.1 e 2G.2).
- ☐ **3.** Definire e impiegare l'ordine di legame come metodo per determinare il numero di legami tra coppie di atomi (Esempio 2G.1).
- ☐ **4.** Spiegare l'esistenza di composti ipervalenti ed elettron-deficienti in termini di orbitali delocalizzati (Paragrafo 2G.2).
- ☐ **5.** Applicare la teoria degli orbitali molecolari per descrivere il legame nelle molecole poliatomiche quali il benzene (Paragrafo 2G.4).

CAPITOLO 2G Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con ∫C/dx richiedono il calcolo differenziale.

2G.1 Tracciate il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari e determinate l'ordine di legame prevedibile per ognuna delle seguenti specie biatomiche: (a) Li_2; (b) Li_2^+; (c) Li_2^-. Dite se si tratta di specie paramagnetiche o diamagnetiche. Nel primo caso indicate il numero degli elettroni spaiati.

2G.2 Tracciate il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari e determinate l'ordine di legame prevedibile per ognuna delle seguenti specie biatomiche: (a) B_2; (b) B_2^-; (c) B_2^+. Dite se si tratta di specie paramagnetiche o diamagnetiche. Nel primo caso indicate il numero degli elettroni spaiati.

2G.3 (a) Sulla base della configurazione della molecola (neutra) F_2, scrivete la configurazione degli orbitali molecolari di valenza di (1) F_2^-; (2) F_2^+; (3) F_2^{2-}. (b) Per ciascuna specie indicate l'ordine di legame previsto. (c) Quali, eventualmente, sono paramagnetiche? (d) L'orbitale di massima energia che contiene un elettrone ha carattere σ o π?

2G.4 (a) Sulla base della configurazione della molecola (neutra) N_2, scrivete la configurazione degli orbitali molecolari di valenza di (1) N_2^+; (2) N_2^{2+}; (3) N_2^{2-}. (b) Per ciascuna specie indicate l'ordine di legame previsto. (c) Quali, eventualmente, sono paramagnetiche? (d) L'orbitale di massima energia che contiene un elettrone ha carattere σ o π?

2G.5 Sapendo che la configurazione elettronica dello stato fondamentale di C_2^{n-} è $\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{*2}\pi_{2p}{}^4\sigma_{2p}{}^2$, stabilite qual è la carica dello ione e qual è il suo ordine di legame.

2G.6 Sapendo che la configurazione elettronica dello stato fondamentale di B_2^{n-} è $\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{*2}\pi_{2p}{}^3$, stabilite qual è la carica dello ione e qual è il suo ordine di legame.

2G.7 Vi aspettate che lo ione HeH^- esista? Quale dovrebbe essere il suo ordine di legame? Quale specie ha l'energia minore, HeH^- o HeH^+? Spiegate.

2G.8 La teoria degli orbitali molecolari prevede che O_2 sia paramagnetico. Quali altre molecole biatomiche omonucleari del periodo 2 vi attendete che siano paramagnetiche?

2G.9 (a) Tracciate il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari di N_2 e contrassegnate i livelli energetici in base al tipo di orbitali da cui sono formati: σ o π, leganti o antileganti. (b) La struttura orbitalica dello ione eteronucleare biatomico NO^+ è simile a quella di N_2. Come influisce sul diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari di NO^+ (in confronto a N_2) il fatto che l'elettronegatività di N differisce da quella di O? Sulla base di questa informazione tracciate il diagramma dei livelli energetici di NO^+. (c) Quali elettroni, negli orbitali molecolari, avranno una maggiore probabilità di trovarsi su N o su O? Perché?

2G.10 (a) In che modo la teoria degli orbitali molecolari riesce a spiegare *sia* il legame ionico *sia* quello covalente? (b) Nel Capitolo 2D il grado di ionicità del legame è stato correlato con l'elettronegatività. Come influisce l'elettronegatività sul diagramma energetico degli orbitali molecolari, in modo tale che i legami diventino ionici?

2G.11 Scrivete la configurazione elettronica del guscio di valenza e l'ordine di legame di (a) B_2; (b) Be_2; (c) F_2.

2G.12 Scrivete la configurazione elettronica del guscio di valenza e l'ordine di legame di (a) O_2^{2-}; (b) N_2^-; (c) C_2^{2-}.

2G.13 Indicate la configurazione elettronica del guscio di valenza e l'ordine di legame per CO e CO^+. Sulla base di questi elementi prevedete quale delle due specie avrà i legami più forti.

2G.14 Indicate la configurazione elettronica del guscio di valenza e l'ordine di legame per NO e NO^+. Sulla base di questi elementi prevedete quale delle due specie avrà i legami più forti.

2G.15 Quali delle specie seguenti hanno carattere paramagnetico: (a) B_2; (b) B_2^-; (c) B_2^+? Nel caso in cui la specie sia paramagnetica, quanti elettroni spaiati possiede?

2G.16 Quali delle specie seguenti hanno carattere paramagnetico: (a) N_2^-; (b) F_2^+; (c) O_2^{2+}? Nel caso in cui la specie sia paramagnetica, quanti elettroni spaiati possiede?

2G.17 Determinate l'ordine di legame e servitevene per prevedere quale specie, nell'ambito delle coppie indicate, presenterà il legame più forte: (a) F_2 o F_2^-; (b) B_2 o B_2^+.

2G.18 Determinate l'ordine di legame e servitevene per prevedere quale specie, nell'ambito delle coppie indicate, presenterà il legame più forte: (a) C_2 o C_2^-; (b) N_2 o N_2^-.

2G.19 In base alla configurazione elettronica del guscio di valenza, stabilite quale delle seguenti specie avrà energia di ionizzazione minore: (a) C_2^+; (b) C_2; (c) C_2^-.

2G.20 In base alla configurazione elettronica del guscio di valenza, stabilite quale delle seguenti specie avrà la maggiore affinità elettronica: (a) Be_2; (b) F_2; (c) B_2^+; (d) C_2^+.

∫C/dx **2G.21** Di norma conviene aver a che fare con funzioni d'onda «normalizzate», cioè tali che $\int\psi^2\,d\tau = 1$. L'orbitale legante dell'Equazione 1 non è normalizzato. È possibile normalizzare una funzione d'onda ψ scrivendola nella forma $N\psi$ e trovando il fattore N che assicuri l'uguaglianza con 1 dell'integrale di $(N\psi)^2$. Trovate il fattore N che normalizza l'orbitale legante nell'Equazione 1, sapendo che i singoli orbitali atomici sono già tutti normalizzati. Esprimete la risposta in funzione dell'«integrale di sovrapposizione» $S = \int\psi_{A1s}\,\psi_{B1s}\,d\tau$.

∫C/dx **2G.22** L'orbitale antilegante dell'Equazione 2 non è normalizzato (vedi Esercizio 2G.21). Trovate il fattore che lo normalizza a 1, sapendo che i singoli orbitali atomici sono già normalizzati. Esprimete la risposta in funzione dell'integrale di sovrapposizione $S = \int\psi_{A1s}\,\psi_{B1s}\,d\tau$. Confermate che gli orbitali leganti e antileganti sono reciprocamente ortogonali, vale a dire che l'integrale del prodotto delle due funzioni è zero.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 2.

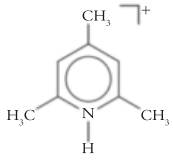
FOCUS 2 Esempio integrato online

Supponete di lavorare in un laboratorio di chimica dei materiali. State facendo ricerche su materiali ibridi organici-inorganici, da utilizzare in dispositivi di memoria ottica. Un composto che si rivela potenzialmente utile è il diidrogenofosfato di 2,4,6-trimetilpiridinio, e quindi volete conoscere più a fondo la sua struttura.

(a) Disegnate la struttura di Lewis dell'anione diidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$ (P è l'atomo centrale e gli atomi H sono legati a due degli atomi O).

(b) Qual è la forma di questo anione (non tenendo conto degli atomi H)? Fate una stima del valore degli angoli di legame O—P—O e HO—P—OH.

(c) Il catione (**1**) ha una struttura analoga al benzene (Capitolo 2F), con l'azoto che sostituisce uno degli atomi di carbonio e tre gruppi metile (—CH_3) che sostituiscono altrettanti atomi di idrogeno. Disegnate la sua struttura di Lewis e indicate l'ibridizzazione degli atomi di carbonio e di azoto.



1 Ione 2,4,6-trimetilpiridinio, $C_5H_{12}N$

(d) Applicate il modello VB per schematizzare i legami π nello ione 2,4,6-trimetilpiridinio. Indicate quali orbitali atomici vengono impiegati (assumete che l'asse z sia quello perpendicolare al piano della molecola).

(e) Fate riferimento agli orbitali π del benzene presenti nella Figura 2G.12. Rappresentate l'orbitale π a più bassa energia dello ione 2,4,6-trimetilpiridinio. In che cosa differisce dal corrispondente orbitale del benzene? *Suggerimento*: pensate alle elettronegatività relative di carbonio e azoto.

(f) Lo ione 2,4,6-trimetilpiridinio è polare? In caso affermativo disegnate la direzione del momento di dipolo.

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 2 Esercizi

2.1 Rappresentate la struttura di Lewis, comprese le strutture di risonanza nei casi opportuni, relativamente ad (a) lo ione ossalato, $C_2O_4^{2-}$ (vi è un legame C—C con due atomi di ossigeno congiunti a ciascun atomo C); (b) BrO^+; (c) lo ione acetiluro, C_2^{2-}. Assegnate a ciascun atomo la carica formale.

2.2 Rappresentate tre strutture di Lewis che obbediscano alla regola dell'ottetto (compresa la più importante) per lo ione isocianato, CNO^-. Individuate quale delle tre strutture è la più importante e spiegate il perché.

2.3 Quale specie vi attendete che possieda l'energia reticolare più elevata, il cloruro di ferro(III) o il cloruro di ferro(II)? Spiegate la vostra risposta.

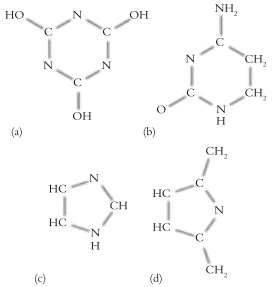
2.4 Spiegate l'andamento decrescente delle energie reticolari dei cloruri dei metalli del gruppo 2, scendendo lungo il gruppo.

2.5 Disegnate le strutture di risonanza dell'anione trimetilenmetano $C(CH_2)_3^{2-}$, nel quale l'atomo centrale si lega a tre gruppi CH_2 (gruppi metilenici).

2.6 Mostrate come si possa verificare la risonanza nei seguenti ioni organici: (a) ione acetato, $CH_3CO_2^-$; (b) ione enolato, $CH_2COCH_3^-$, che possiede una struttura di risonanza con un doppio legame C=C e un gruppo —O^- sull'atomo di carbonio centrale; (c) catione allile, $CH_2CHCH_2^+$; (d) ione ammidato, CH_3CONH^- (gli atomi N e O si legano entrambi al secondo atomo di carbonio).

2.7 Nel 1999 Karl Christe sintetizzò e caratterizzò un sale che conteneva il catione N_5^+, in cui i cinque atomi N sono legati tra loro in una catena. Questo catione è la prima specie costituita esclusivamente da azoto a essere stata isolata in oltre 100 anni. Rappresentate la struttura di Lewis più importante di questo ione, comprese tutte le strutture di risonanza equivalenti. Calcolate la carica formale di tutti gli atomi.

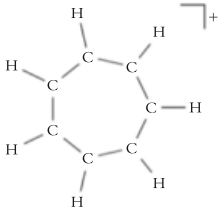
2.8 Rappresentate la struttura di Lewis più importante di ognuna delle seguenti molecole cicliche (che sono state riportate senza mostrare la posizione dei doppi legami). Mettete in evidenza tutte le coppie solitarie e le cariche formali non nulle. Se esistono forme di risonanza equivalenti, rappresentatele.



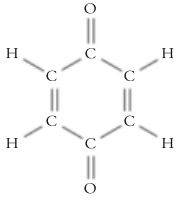
2.9 In chimica un principio importante è l'*analogia isolobale*. Questo semplicissimo principio asserisce che nelle molecole i frammenti chimici dotati di struttura orbitalica di valenza simile possono sostituirsi tra loro. Per esempio, ·Ċ—H e ·Ṡi—H sono frammenti isolobali, ognuno dotato di tre elettroni in grado di instaurare legami, in aggiunta al legame con H. Una serie isolobale di molecole sarebbe HCCH, HCSiH, HSiSiH. Analogamente, una coppia solitaria di elettroni può servire a sostituire un legame, perciò ·N̈: è isolobale rispetto a ·Ċ—H,

con la coppia solitaria che prende il posto del legame C—H. In questo caso la serie isolobale è data da HCCH, HCN, NN. (a) Rappresentate la struttura di Lewis delle molecole HCCH, HCSiH, HSiSiH, HCN, NN. (b) Applicando il principio isolobale rappresentate la struttura di Lewis delle molecole basate sulla struttura del benzene, C_6H_6, sostituendo uno o più gruppi CH con atomi N.

2.10 L'intelaiatura del catione tropilio, $C_7H_7^+$, è costituita da un anello a sette termini di atomi di carbonio, ciascuno, provvisto di un atomo di idrogeno. Completate la rappresentazione strutturale aggiungendo, nei casi opportuni i legami multipli. Sono possibili strutture di risonanza: disegnate tutte quelle che potete. Determinate l'ordine di legame C—C.



2.11 Il chinone, $C_6H_4O_2$, è una molecola organica la cui struttura è riportata qui sotto; può essere ridotto nell'anione $C_6H_4O_2^{2-}$. (a) Rappresentate la struttura di Lewis del prodotto di riduzione. (b) In base alle cariche formali ricavate dalla struttura di Lewis, prevedete quali atomi, nella molecola, saranno i più carichi negativamente. (c) Se si aggiungono due protoni al prodotto di riduzione, dove andranno a legarsi con maggiore probabilità?



2.12 Uno dei seguenti composti non esiste. Utilizzate le strutture di Lewis per scoprire di quale si tratta: (a) C_2H_2; (b) C_2H_4; (c) C_2H_6; (d) C_2H_8.

2.13 Rappresentate la struttura di Lewis più importante relativamente a ognuna delle molecole seguenti. Mettete in evidenza tutte le coppie solitarie e le cariche formali. Indicate tutte le forme di risonanza equivalenti. (a) HONCO; (b) H_2CSO; (c) H_2CNN; (d) ONCN. Gli atomi sono legati nell'ordine mostrato.

2.14 Determinate le cariche formali degli atomi in (a) $BeCl_2$; (b) H_2NOH; (c) NO_2^-.

2.15 (a) Confermate che le energie reticolari sono inversamente proporzionali alla distanza tra i centri degli ioni MX (dove M = metallo alcalino, X = ione alogenuro), riportando in grafico le energie reticolari di KF, KCl e KI in funzione della distanza internucleare $d_{M–X}$. Le energie reticolari di KF, KCl e KI sono rispettivamente 826, 717 e 645 kJ·mol^{-1}. Utilizzate i raggi ionici riportati nell'Appendice 2D per calcolare $d_{M–X}$. Quanto è buona la correlazione? Dovreste utilizzare un software grafico (per esempio, un foglio elettronico) in grado di generare l'equazione per la linea e calcolare il coefficiente di correlazione. (b) Stimate l'energia reticolare di KBr dal grafico. (c) Trovate un valore sperimentale per l'energia reticolare di KBr in letteratura chimica e confrontatelo con quello calcolato in (b). Quanto si accordano?

2.16 (a) Valutate se le energie reticolari degli ioduri dei metalli alcalini sono inversamente proporzionali alla distanza tra i centri degli ioni in MI (M = metallo alcalino), mettendo in grafico le energie reticolari riportate in basso in funzione della distanza internucleare $d_{M–I}$.

	Energia reticolare, E/(kJ·mol^{-1})
LiI	759
NaI	700
KI	645
RbI	632
CsI	601

Usate i raggi ionici riportati nell'Appendice 2D per calcolare $d_{M–I}$. Quanto è buona la correlazione? La correlazione è migliore se si metteno in grafico (come suggerito teoricamente) le energie reticolari in funzione di $(1 - d^*/d)/d$, con d^* = 34,5 pm? Dovreste utilizzare un software grafico in grado di generare l'equazione per la linea e calcolare il coefficiente di correlazione. (b) Utilizzando i raggi ionici riportati nell'Appendice 2D e il grafico ottenuto nella parte (a) stimate l'energia reticolare dello ioduro d'argento. (c) Confrontate i risultati ottenuti nella parte (b) con il valore sperimentale di 886 kJ·mol^{-1}; se non concordano, spiegate la discrepanza.

2.17 Un comune radicale attivo in campo biologico è il radicale pentadienile, R.CHCHCHCHCHR′, i cui atomi di carbonio formano una lunga catena che ha alle estremità i gruppi R e R′, che rappresentano gruppi organici differenti. Disegnate per il suddetto composto tre strutture di risonanza che conservino per il carbonio la valenza quattro.

2.18 Tracciate le curve dell'energia potenziale molecolare qualitativa per il legame NN su un diagramma per N_2H_4, N_2 e N_3^-. Spiegate perché il minimo dell'energia non coincide per le tre curve.

2.19 Il tallio e l'ossigeno danno origine a due composti così caratterizzati:

	Composto I	Composto II
Percentuale di massa Tl	89,49%	96,23%
Punto di fusione	717 °C	300 °C

(a) Determinate la formula chimica dei due composti. (b) Determinate il numero di ossidazione del tallio in ciascun composto. (c) Supponete che i composti abbiano carattere ionico e formulate la configurazione elettronica di ciascuno ione del tallio. (d) Sulla base dei punti di fusione stabilite quale dei due composti presenta legami con maggior carattere covalente. I vostri risultati si accordano con ciò che prevedereste in base al potere polarizzante dei due cationi?

2.20 Quanto sono vicine le scale dell'elettronegatività elaborate da Mulliken e da Pauling? (a) Utilizzate l'Equazione 2 del Capitolo 2D per calcolare le elettronegatività di Mulliken per C, N, O e F. Utilizzate i valori in kJ·mol^{-1} riportati nelle Figure 1F.8 e 1F.12 dividendoli per 230 kJ·mol^{-1}. I valori secondo Pauling sono quelli mostrati nella Figura

2D.2. (b) Riportate sullo stesso grafico entrambi gli insiemi di valori in funzione del numero atomico. (c) Quale scala dipende in misura più marcata dalla posizione che gli elementi occupano nella tavola periodica?

2.21 Lo ione perclorato, ClO_4^-, è descritto da strutture di risonanza. (a) Rappresentate le strutture di Lewis che concorrono all'ibrido di risonanza e identificate le più plausibili sulla base delle cariche formali. (b) La lunghezza media del legame singolo Cl—O è 172 pm; quella del legame doppio Cl═O si può stimare in 140 pm. Sperimentalmente si constata che la lunghezza del legame Cl—O nello ione perclorato è 144 pm per tutti e quattro i legami. In base ai dati sperimentali individuate le strutture di Lewis più plausibili. (c) Qual è il numero di ossidazione di Cl nello ione perclorato? Individuate la struttura di Lewis più plausibile in base al numero di ossidazione, presupponendo che le coppie solitarie appartengano all'atomo al quale sono legate, mentre gli elettroni condivisi in un legame appartengono tutti all'elemento più elettronegativo. (d) I tre approcci seguiti nelle domande precedenti sono in accordo tra loro? Spiegate perché sì o perché no.

2.22 Nello stato solido, lo zolfo si trova in genere presente sotto forma di anelli a otto termini, ma nel 1958 sono stati identificati anelli costituiti da sei atomi. (a) Disegnate una struttura di Lewis corretta per S_6. (b) Per S_6 è possibile la risonanza? In caso affermativo, disegnate una struttura di risonanza.

2.23 Gli *isomeri di struttura* sono molecole con la stessa formula, ma con gli atomi congiunti secondo un ordine differente. Si conoscono due isomeri del difluoruro di dizolfo, S_2F_2. In entrambi gli isomeri i due atomi di zolfo sono legati tra loro. In un isomero ogni atomo S lega un atomo F, mentre nell'altro entrambi gli atomi F sono legati allo stesso atomo S. (a) In ogni isomero il legame S—S è lungo all'incirca 190 pm. Si tratta di un legame singolo o è presente un parziale carattere di doppio legame? (b) Disegnate due strutture di risonanza per ciascun isomero. (c) Determinate per ciascun isomero qual è la struttura più probabile in base alle cariche formali. Le vostre conclusioni si accordano con la lunghezza del legame S—S nei composti?

2.24 I composti ionici presentano in genere un punto di ebollizione più elevato e una pressione di vapore più bassa rispetto ai composti covalenti. Nell'ambito di ciascuna coppia, prevedete quale composto presenterà la pressione di vapore più bassa a temperatura ambiente: (a) Cl_2O o Na_2O; (b) $InCl_3$ o $SbCl_3$; (c) LiH o HCl; (d) $MgCl_2$ o PCl_3.

2.25 Quale legame è più lungo: (a) il legame CN in HCN o in H_3CNH_2? (b) Il legame NF in NF_3 o quello PF in PF_3?

2.26 Quale dei seguenti legami vi attendete che sia più lungo: (a) il legame BrO in BrO^- o in BrO_2^-; (b) il legame CH in CH_4 o il legame SiH in SiH_4?

2.27 (a) Rappresentate la struttura di Lewis di ognuna delle specie che seguono: CH_3^+, CH_4, CH_3^-, CH_2, CH_2^{2+}, CH_2^{2-}. (b) Indicate se hanno o meno carattere di radicali. (c) Ordinatele secondo gli angoli di legame HCH crescenti. Argomentate le scelte fatte.

2.28 Gli alogeni formano composti tra loro. Questi composti, detti *interalogeni*, hanno formula X′X, $X'X_3$, $X'X_5$, con X′ che indica l'alogeno più pesante. (a) Prevedetene struttura e angoli di legame. (b) Quali di essi sono polari? (c) Perché in tali molecole l'atomo dell'alogeno più leggero non assume la posizione centrale?

2.29 Si è constatato che un composto organico distillato dal legno ha massa molare 32,04 $g \cdot mol^{-1}$ e la seguente composizione in massa: 37,5% C, 12,6% H, 49,9% O. (a) Rappresentate la struttura di Lewis del composto e determinate gli angoli di legame intorno agli atomi di carbonio e di ossigeno. (b) Indicate l'ibridizzazione degli atomi di carbonio e di ossigeno. (c) Prevedete se la molecola è polare o no.

2.30 Rappresentate la struttura di Lewis di ognuna delle specie seguenti e prevedete il tipo di ibridizzazione intorno all'atomo di carbonio: (a) H_2CCH^+; (b) $H_2CCH_3^+$; (c) $H_3CCH_2^-$.

2.31 (a) Rappresentate gli orbitali leganti e antileganti che corrispondono al legame σ in H_2. (b) Ripetete il procedimento in rapporto a HF. (c) In che cosa differiscono questi orbitali?

2.32 (a) Considerate la specie ipotetica HeH. Quale carica (grandezza e segno) dovrebbe essere presente, eventualmente, su tale combinazione atomica per dare origine alla molecola o allo ione più stabile possibile? (b) Qual è il massimo ordine di legame che la molecola, o lo ione, potrebbe manifestare? (c) Quale sarebbe l'effetto sul legame se si aumentasse o si diminuisse di una unità la carica?

2.33 (a) Ordinate le molecole seguenti in ordine crescente di lunghezza del legame C—F: CF^+, CF, CF^-. (b) Quale di queste molecole, eventualmente, sarà diamagnetica? Spiegate il vostro ragionamento.

2.34 Illustrate con la massima completezza possibile la struttura e il legame dello ione carbammato, $H_2NCO_2^-$. I legami C—O sono lunghi entrambi 128 pm, mentre il legame C—N è lungo 136 pm.

2.35 La borazina, $B_3N_3H_6$, un composto che è stato definito «benzene inorganico» per via della sua struttura esagonale (con atomi B e N che si alternano al posto degli atomi di C) simile a quella del benzene, costituisce il punto di partenza di una classe numerosa di composti di boro e azoto. Rappresentatene la struttura di Lewis e prevedete la composizione degli orbitali ibridi utilizzati dagli atomi di B e di N.

2.36 Sapendo che il carbonio manifesta valenza quattro in quasi tutti i suoi composti ed è capace di formare catene e anelli di atomi C, (a) rappresentate due delle tre possibili strutture di C_3H_4; (b) determinate tutti gli angoli di legame di ciascuna struttura; (c) determinate l'ibridizzazione di ciascun atomo di carbonio nelle due strutture; (d) verificate se le suddette due strutture sono strutture di risonanza e spiegate il vostro ragionamento.

2.37 I due orbitali atomici che contribuiscono all'orbitale antilegante dell'Equazione 2 del Capitolo 2G sono ciascuno proporzionale a e^{-r/a_0}, dove r è la distanza del punto dal suo nucleo di appartenenza. Confermate la presenza di un piano nodale che di trova a metà strada tra i nuclei.

2.38 Dimostrate che una molecola con la configurazione π^4 presenta una distribuzione elettronica a simmetria cilindrica. *Suggerimento*: ponete gli orbitali π uguali a xf e yf, dove f indica una funzione che dipende solo dalla distanza internucleare.

2.39 Oltre a formare legami di tipo σ e π come gli orbitali p, gli orbitali d possono sovrapporsi per dare legami δ. (a) Disegnate grafici di sovrapposizione che mostrino tre modi diversi in cui gli orbitali d si possono combinare per formare legami. (b) Ordinate i tre tipi di legami d–d (σ, π e δ) secondo la più probabile sequenza dal più forte al più debole.

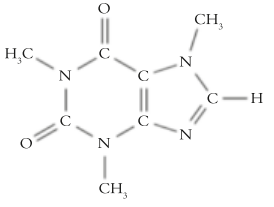
2.40 Un orbitale *s* e un orbitale *p* appartenenti ad atomi adiacenti contribuiscono a formare un legame in una molecola. Rappresentate mediante grafici in che modo una loro combinazione dia origine a un legame σ e l'altra no.

2.41 (a) Illustrate le modificazioni che interverrebbero nel legame del benzene se si sottraessero due elettroni dall'HOMO (orbitale molecolare occupato di energia più elevata). Ciò corrisponderebbe all'ossidazione del benzene a $C_6H_6^{2+}$. (b) Illustrate le modificazioni che interverrebbero nel legame del benzene se i due elettroni fossero aggiunti al LUMO (orbitale molecolare vuoto di energia più bassa), il che corrisponderebbe alla riduzione del benzene a $C_6H_6^{2-}$. Prevedete che questi due ioni saranno paramagnetici o diamagnetici?

2.42 (a) Con l'ausilio della trigonometria confermate che i dipoli dei tre legami di una molecola AB_3 a piramide triangolare non si elidono, bensì danno luogo a una molecola polare. (b) Dimostrate che i dipoli dei quattro legami di una molecola AB_4 tetraedrica si elidono, rendendo apolare la molecola.

2.43 Il benzino, C_6H_4, una molecola altamente reattiva rilevabile solo a basse temperature, è affine al benzene nel senso che possiede un anello a sei atomi di carbonio, ma, invece che con tre doppi legami, se ne rappresenta normalmente la struttura con due doppi legami e un triplo legame. (a) Rappresentate la struttura di Lewis del benzino, indicando anche l'ibridizzazione di ciascun atomo di carbonio. (b) Spiegate le ragioni, basate sul legame, per cui la molecola potrebbe essere altamente reattiva.

2.44 La struttura di Lewis della caffeina, $C_8H_{10}N_4O_2$, uno stimolante comune, è riportata in basso. (a) Indicate l'ibridizzazione di ciascun atomo diverso dall'idrogeno. (b) In base alla risposta fornita in (a), stimate gli angoli di legame attorno a ciascun atomo di carbonio e di azoto. (c) Ricercate in letteratura chimica la struttura della caffeina e confrontate i parametri strutturali osservati con quelli da voi previsti.

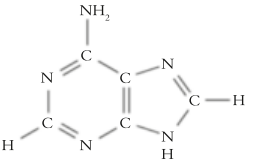


2.45 Prendete in esame il legame in $H_2C{=}CHCHO$. (a) Rappresentate la struttura di Lewis più importante, comprese tutte le cariche formali non nulle. (b) Identificate la composizione dei legami e l'ibridizzazione di ciascuna coppia solitaria, per esempio scrivendo σ(H1*s*,C2*sp*^{2}).

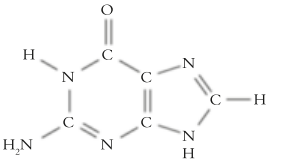
2.46 Considerate le molecole seguenti: H_2CCH_2, H_2CCCH_2 e H_2CCCCH_2. (a) Rappresentate la struttura di Lewis di tali molecole. (b) Qual è l'ibridizzazione di ciascun atomo C? (c) Quale tipo di legame collega gli atomi di carbonio (singolo, doppio, ecc.)? (d) Quali sono in queste molecole gli angoli HCH, CCH e CCC? (e) Gli atomi di idrogeno giacciono tutti nello stesso piano? (f) La formula generica delle molecole di questo tipo è $H_2C(C)_xCH_2$, con $x = 0, 1, 2$, ecc. Che cosa si può eventualmente dire a proposito dell'orientazione relativa degli atomi H alle estremità della catena in funzione di *x*?

2.47 La reazione tra SbF_3 e CsF genera, tra i vari prodotti, anche l'anione $Sb_2F_7^-$ che non contiene legami F—F e Sb—Sb. (a) Proponete una struttura di Lewis per lo ione. (b) Assegnate lo schema di ibridizzazione agli atomi Sb.

2.48 Le seguenti molecole sono basi facenti parte degli acidi nucleici coinvolti nel codice genetico. Identificate (a) l'ibridizzazione di ciascun atomo C e N; (b) il numero dei legami σ e π; (c) il numero delle coppie elettroniche solitarie presenti nelle molecole.



(a)



(b)

2.49 Come accade quando $AlCl_3$ forma dimeri (Capitolo 2C), nello ione $Bi_2Cl_4^{2-}$ due atomi Cl formano «ponti» tra due atomi Bi. Proponete una struttura di Lewis per lo ione $Bi_2Cl_4^{2-}$.

2.50 Il germanio forma una serie di anioni detti «germaniuri». Nello ione germaniuro, Ge_4^{n-}, i quattro atomi Ge formano un tetraedro nel quale ciascun atomo è legato ad altri tre atomi e possiede una coppia elettronica solitaria. Qual è il valore di *n*, la carica dell'anione? Spiegate la vostra risposta.

2.51 Una forma di ione poliatomico I_5^- presenta un'insolita struttura a V: un atomo I giace sulla punta della V e presenta catene lineari di due atomi I su ciascun lato. Gli angoli di legame sono di 88° in corrispondenza dell'atomo centrale e di 180° in corrispondenza dei due atomi nelle catene laterali. Disegnate una struttura di Lewis per I_5^- che ne spieghi la forma e indicate l'ibridizzazione che assegnereste a ciascun atomo non terminale.

2.52 Le molecole e gli ioni, al pari degli atomi, possono essere isoelettronici, vale a dire possono avere lo stesso numero di elettroni. Per esempio, CH_4 e NH_4^+ sono isoelettronici; di conseguenza hanno la stessa forma molecolare. Identificate una molecola o uno ione che sia isoelettronico con ciascuna delle seguenti specie e verificate che ciascun membro della coppia abbia la stessa forma: (a) CO_3^{2-}; (b) O_3; (c) OH^-.

2.53 Quali variazioni dell'ordine di legame, della lunghezza di legame e delle proprietà magnetiche vi attendete che abbiano luogo nei seguenti processi di ionizzazione? (a) $C_2 \rightarrow C_2^+ + e^-$; (b) $N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$; (c) $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$.

2.54 (a) Disegnate la struttura di Lewis di N_2O_3. (b) Qual è l'ordine di legame N—N? (c) Spiegate perché N_2O_3 adotta questa struttura, mentre l'analogo composto per il fosforo è P_4O_6.

2.55 I complessi dei metalli dei blocchi *d* ed *f* possono essere descritti in termini di schemi di ibridizzazione, ciascuno associato a una forma particolare. Tenendo presente che il numero degli orbitali atomici sottoposti a ibridizzazione deve essere identico al numero degli orbitali ibridi che si formano, associate gli orbitali ibridi sp^2d, sp^3d^3 e sp^3d^3f alle seguenti geometrie: (a) bipiramidale a base pentagonale; (b) cubica; (c) planare quadrata.

2.56 (a) La formula dello ione bromato (BrO_3^-) è simile a quella dello ione clorato (ClO_3^-); tuttavia, le formule degli ioni nitrato e fosfato hanno un diverso numero di atomi di ossigeno, così come accade per le formule degli ioni nitrito e fosfito. Disegnate le strutture di Lewis di tutti e quattro gli ioni e spiegate perché le formule differiscono. (b) Nel nostro organismo l'energia viene fornita ai muscoli dalle trasformazioni che si verificano a carico dell'ATP, una molecola che contiene catene di ioni fosfato (—PO_2—O—PO_2—O—PO_2—O—). Spiegate come gli ioni fosfato possano connettersi l'un l'altro in questo modo, a differenza degli ioni nitrato.

2.57 L'acetonitrile, CH_3CN, è impiegato come solvente nell'industria farmaceutica. Descrivete la struttura della molecola di CH_3CN in termini di orbitali ibridi, angoli di legame, e legami σ e π. L'atomo N è in posizione terminale.

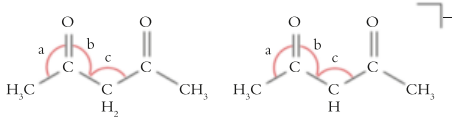
2.58 Le nitrosammine sono potenti agenti cancerogeni che si formano nel fumo di tabacco e nella carne cotta a temperatura elevata. La formula generale di una nitrosammina è R_2NNO, dove R rappresenta un gruppo organico. Gli atomi sono collegati come indicato nella formula, con i due gruppi organici sul primo atomo di azoto. Nella nitrosammina più semplice i gruppi R sono gruppi metile, —CH_3. Disegnate la struttura di Lewis di questa nitrosammina.

2.59 Disegnate la struttura di Lewis di ciascuno dei seguenti composti: (a) metantiolo, CH_3SH, un composto responsabile dell'alitosi e presente in alcuni formaggi; (b) disolfuro di carbonio, CS_2, impiegato nella fabbricazione del rayon; (c) diclorometano, CH_2Cl_2, un comune solvente.

2.60 Disegnate la struttura di Lewis di ciascuno dei seguenti composti: (a) urea, $OC(NH_2)_2$, un composto che si forma nell'organismo durante il metabolismo delle proteine; (b) fosgene, Cl_2CO, un gas mortale impiegato un tempo nella guerra chimica; (c) trinitrammide, $N(NO_2)_3$, un agente ossidante utilizzato nei combustibili per razzi.

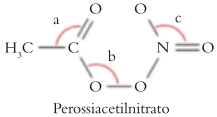
2.61 Il metano, l'idrocarburo più abbondante nell'atmosfera e un potente gas serra, è lentamente ossidato nell'aria a diossido di carbonio. Un intermedio nell'ossidazione del metano a diossido di carbonio è HOCO. (a) Disegnate la struttura di Lewis di questo composto. (b) Stabilite se il composto è un radicale.

2.62 Il composto 2,4-pentandione (noto anche come acetilacetone e abbreviato in acac) è acido e può essere deprotonato. L'anione forma complessi con i metalli che trovano impiego come additivi per benzine, lubrificanti, insetticidi e fungicidi. (a) Calcolate gli angoli di legame contrassegnati con un arco e con le lettere minuscole nel 2,4-pentandione e nello ione acac rappresentati qui sotto. (b) Quali differenze, eventualmente, sussistono?



Acetilacetone Ione acetilacetonato

2.63 Calcolate gli angoli di legame contrassegnati con un arco e con le lettere minuscole nel perossiacetilnitrato, rappresentato qui sotto, un irritante degli occhi presente nello smog.



Perossiacetilnitrato

2.64 L'idrossilammina, $HONH_2$, è utilizzata per rimuovere i peli dalle pelli di animale e come spelafili per fotoresistori nell'industria elettronica. Descrivete la struttura della molecola di idrossilammina in termini di orbitali ibridi, angoli di legame, e legami σ e π. L'atomo O è legato all'atomo N e a un atomo H. L'atomo N è legato anche a due atomi H.

FOCUS 2 Esercizi integrati

2.65 Gli ossidi di azoto sono inquinanti comuni emessi nell'atmosfera dai motori a combustione interna e dalle centrali energetiche. Essi non contribuiscono ai problemi respiratori causati dallo smog ma, se raggiungono la stratosfera, possono compromettere lo strato di ozono che protegge la Terra dalle radiazioni nocive.

(a) L'energia di legame in NO è 632 $kJ \cdot mol^{-1}$ e quella del legame N—O in NO_2 è 469 $kJ \cdot mol^{-1}$. Utilizzando le strutture di Lewis e le energie medie di legame riportate nella Tabella 2D.2, spiegate la differenza tra l'energia di legame delle due molecole e il fatto che i due legami in NO_2 abbiano la stessa energia.

(b) La lunghezza di legame in NO è 115 pm. Utilizzate la Figura 2D.11 per prevedere la lunghezza di un legame singolo e quella di un doppio legame tra azoto e ossigeno. Utilizzate i dati della Tabella 2D.3 per stimare la lunghezza di un triplo legame tra azoto e ossigeno. Stabilite l'ordine di legame in NO in base alla lunghezza di legame e spiegate eventuali differenze con i valori calcolati.

(c) Quando NO reagisce nello smog con NO_2, si forma un legame tra due atomi N. Disegnate la struttura di Lewis di ciascun reagente e del prodotto e indicate la carica formale di ciascun atomo.

(d) Anche NO_2 reagisce nello smog con NO_3 per formare un prodotto nel quale un atomo di O si trova tra due atomi N. Disegnate la struttura di Lewis del prodotto più probabile e indicate la carica formale su ciascun atomo.

(e) Formulate l'equazione chimica bilanciata relativa alla reazione del prodotto della parte (d) con l'acqua per formare l'acido che agisce da inquinante secondario nell'ambiente. Indicate il nome dell'acido.

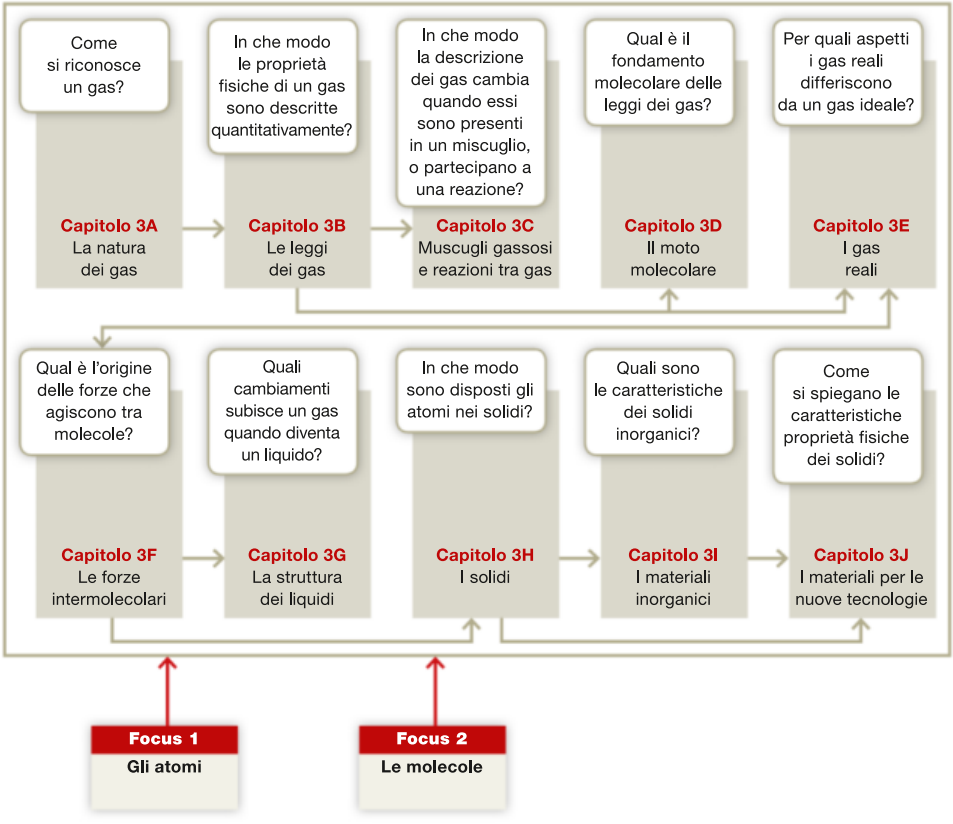
(f) Se 4,05 g del prodotto della parte (d) reagissero con ac-

qua come nella parte (e) per produrre 1,00 L di soluzione acida, quale sarebbe la concentrazione molare dell'acido?
(g) Determinate il numero di ossidazione dell'azoto in NO, NO_2 e nei prodotti delle parti (c) e (d). Quale di questi composti ritenete che sia l'agente ossidante più forte?

2.66 Il perossido di idrogeno, H_2O_2, è un agente sbiancante atossico utilizzato in sostituzione del cloro nel lavaggio della biancheria in ambito industriale e domestico. Il processo sbiancante è un'ossidazione e, quando coinvolge come agente sbiancante il perossido di idrogeno, l'unico rifiuto che si forma è H_2O.
(a) Disegnate la struttura di Lewis del perossido di idrogeno e determinate la carica formale di ciascun atomo. Qual è il numero di ossidazione dell'ossigeno nel perossido? Per prevedere l'attitudine di H_2O_2 a fungere da agente ossidante è più utile la carica formale o il numero di ossidazione? Perché?
(b) Prevedete gli angoli di legame attorno a ciascun atomo O in H_2O_2. Gli atomi giacciono tutti nello stesso piano? La molecola è polare o apolare? Spiegate il vostro ragionamento.
(c) Scrivete la configurazione elettronica del guscio di valenza per (I) O_2; (II) O_2^-; (III) O_2^+; (IV) O_2^{2-}. Indicate per ciascuna specie l'ordine di legame atteso e individuate eventuali specie paramagnetiche.
(d) Sono state riportate le seguenti lunghezze di legame: (I) O_2, 121 pm; (II) O_2^-, 134 pm; (III) O_2^+, 112 pm; (IV) O_2^{2-}, 149 pm. Suggerite una ragione per le differenze basandovi sulle configurazioni trovate in (c).
(e) Una reazione nella quale H_2O_2 agisce da agente ossidante è $Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) + H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$. Bilanciate l'equazione e determinate quale massa del ferro(II) può essere ossidata a ferro(III) da 43,2 mL di $H_2O_2(aq)$ 0,200 M. *Suggerimento:* bilanciate correttamente sia la massa sia la carica.
(f) Il perossido di idrogeno agisce anche da agente riducente, come nella reazione $Fe^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2O(l) + O_2(g)$. Bilanciate l'equazione e determinate quale massa del ferro(III) può essere ridotta a ferro(II) da 41,8 mL di $H_2O_2(aq)$ 0,200 M. *Suggerimento:* bilanciate correttamente sia la massa sia la carica.
(g) Il perossido di idrogeno deve essere conservato in bottiglie scure perché, in presenza di luce, *disproporziona*, vale a dire si ossida e si riduce contestualmente secondo la reazione $2\,H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$. Quanti elettroni sono trasferiti nella reazione rappresentata da questa equazione?
(h) Anche se non generano rifiuti pericolosi, i perossidi possono arrecare problemi all'atmosfera. Per esempio, una molecola di perossido di idrogeno, se raggiunge la stratosfera, può scindersi in due radicali ·OH e danneggiare lo strato di ozono che protegge la Terra dalle radiazioni nocive. Utilizzate i dati riportati nella Tabella 2D.2 per calcolare la frequenza minima e la corrispondente lunghezza d'onda della luce necessaria per scindere il legame HO—OH.

FOCUS 3

Gli stati della materia



I materiali del ventunesimo secolo stanno cambiando le nostre vite. Sia che si progetti un edificio, o che si realizzi un arto artificiale, o che si sviluppi un nuovo mezzo di comunicazione, ingegneri, medici, architetti e scienziati devono tutti conoscere i concetti chimici che stanno alla base dei materiali. Materiali oggi inimmaginabili saranno sviluppati, forse da voi, quando aumenteranno le nostre capacità di fabbricare nuove forme di materia e quindi anche di trasformare la società.

Questo focus tratta le proprietà della «materia macroscopica», cioè della materia costituita da grandi numeri di molecole. I gas costituiscono il tipo più semplice di materia macroscopica.

Alcuni dei primi esperimenti di chimica quantitativa furono condotti sui gas e il Capitolo 3A introduce una proprietà caratteristica di un gas: la pressione che esso esercita. Il Capitolo 3B spiega in che modo gli esperimenti sulla dipendenza della pressione dal volume e dalla temperatura abbiano portato alla formulazione di un'equazione di stato e al concetto di gas ideale. Nel Capitolo 3C, la relazione esistente tra il volume di un gas ideale e la quantità di gas presente è utilizzata per estendere le relazioni stechiometriche così da prevedere le quantità di reagenti consumati o di prodotti formati nelle reazioni chimiche, in modo da includere il volume di qualunque gas coinvolto. Successivamente, il Capitolo 3D mostra come le proprietà di un gas ideale possano essere comprese alla luce di un semplice modello, nel quale molecole notevolmente distanti le une dalle altre sono in continuo e caotico movimento. Una conseguenza di questo modello è la spiegazione quantitativa dell'intervallo di velocità che caratterizza le molecole di un gas.

Un gas ideale è un'astrazione molto importante, che viene impiegata molto spesso in chimica per formulare espressioni che descrivono le proprietà della materia macroscopica. Tuttavia, si tratta di un modello ideale, mentre i gas reali presentano deviazioni da tale comportamento ideale. Il Capitolo 3E raccoglie la sfida di migliorare il modello, prendendo in considerazione le interazioni delle molecole le une con le altre. Il modo in cui esse interagiscono viene descritto nel Capitolo 3F, dove si stabilisce una relazione tra l'origine delle forze tra molecole e le loro strutture. Le forze intermolecolari sono più deboli nei gas perché le molecole trascorrono poco tempo le une vicine alle altre, mentre sono fondamentali per l'esistenza e le proprietà dei liquidi e dei solidi. Il Capitolo 3G spiega come i liquidi derivino dalla coesione delle molecole e il Capitolo 3H illustra come si formino i solidi, quando quasi tutto il moto molecolare è cessato e le molecole sono disposte secondo strutture ordinate caratteristiche.

Molti dei progressi tecnologici passati e presenti sono il frutto della nostra comprensione delle proprietà dei solidi. Il Capitolo 3I riassume le proprietà tipiche dei solidi inorganici e mostra come tali caratteristiche possano essere correlate alla posizione degli elementi nella tavola periodica e ai tipi di interazioni tra atomi e ioni costituenti. Un aspetto di grande rilevanza per alcuni materiali solidi è la loro capacità di condurre una corrente elettrica, e il Capitolo 3J introduce i concetti che sono all'origine della distinzione tra conduttori, isolanti e – di importanza cruciale per le tecnologie odierne – semiconduttori e superconduttori; spiega inoltre come gli elettroni contribuiscano alle proprietà ottiche e magnetiche della materia macroscopica. Infine, il capitolo conclude la trattazione dei materiali solidi introducendo i nanomateriali, che appaiono estremamente promettenti e sono quindi al centro di molta della ricerca attuale.

CAPITOLO **3A**

La natura dei gas

Come si riconosce un gas?

In che modo le sue proprietà fisiche sono descritte quantitativamente?

Capitolo 3A La natura dei gas → **Capitolo 3B** Le leggi dei gas

Il gas più importante sul nostro pianeta è rappresentato dall'atmosfera, un sottile strato di gas che la gravità trattiene sulla superficie della Terra. Se riuscissimo a osservare il pianeta da un punto in cui esso apparisse grande come un pallone da basket, l'atmosfera ci sembrerebbe spessa un solo millimetro (Figura 3A.1). Tuttavia questo strato sottile e delicato è indispensabile alla vita: esso ci fa da scudo contro le radiazioni nocive e fornisce sostanze necessarie alla sopravvivenza, quali l'ossigeno, l'azoto, il diossido di carbonio e l'acqua.

Undici elementi si trovano allo stato gassoso in condizioni ordinarie (Figura 3A.2). E così pure numerosi composti di piccola massa molare, come il diossido di carbonio, il cloruro di idrogeno e i composti organici come il metano, CH_4. Tutte le sostanze che a temperature ordinarie si presentano gassose hanno struttura molecolare, eccettuati i sei gas nobili, che sono monoatomici (cioè consistono di atomi singoli).

- **Perché dobbiamo conoscere queste cose?** Un aspetto importante della chimica è la sua capacità di spiegare le proprietà della materia sulla base del comportamento delle singole molecole. I gas rappresentano lo stato più semplice della materia macroscopica, e ciò consente di riconoscere con relativa facilità il collegamento tra le proprietà delle singole molecole e quelle della materia in quantità macroscopiche.
- **Che cosa dobbiamo già sapere?** In questo capitolo presupponiamo che ci siano già familiari il concetto di forza e il procedimento per effettuare conversioni tra unità di misura (*Fondamenti* A).

3A.1 L'osservazione dei gas

I gas sono esempi di **materia macroscopica**, forme di materia costituite da grandi numeri di molecole. Le proprietà della materia macroscopica emergono dal comportamento collettivo di un enorme numero di singole particelle costituenti: per esempio, adoperando una pompa da bicicletta ci rendiamo conto che l'aria, un gas, è **compressibile**, cioè può essere ristretta entro un volume minore. L'atto di ridurre il volume di un campione di gas è chiamato **compressione**. L'osservazione che i gas sono più compressibili dei liquidi e dei solidi lascia intuire che tra le loro molecole debba interporsi uno spazio molto grande. Dall'esperienza quotidiana (si pensi all'aria che fuoriesce da un pallone gonfio, per esempio) sappiamo anche che i gas si espandono velocemente riempiendo lo spazio accessibile. Ciò suggerisce che le molecole siano in costante movimento e possano quindi rispondere rapidamente ai cambiamenti del volume a esse disponibile. Essendo la pressione del pallone uguale in tutte le direzioni, possiamo anche dedurre che il moto delle molecole abbia carattere caotico e non favorisca alcuna particolare direzione. La nostra prima, grossolana rappresentazione di un gas potrebbe essere quella di un insieme di molecole ampiamente distanziate che si urtano a vicenda, animate da un incessante moto caotico che muta velocità e direzione a ogni impatto.

Il fatto che i gas sono facilmente compressibili e riempiono immediatamente lo spazio disponibile suggerisce che le loro molecole siano ampiamente distanziate e animate da un moto caotico e incessante.



Figura 3A.1 La delicata pellicola dell'atmosfera terrestre vista dallo spazio. (Pete Turner/Iconica/Getty Images.)

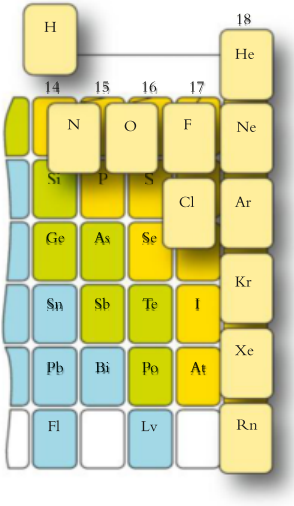


Figura 3A.2 Gli 11 elementi che si presentano allo stato gassoso in condizioni ordinarie. Come si vede, essi si trovano nella porzione superiore destra della tavola periodica.

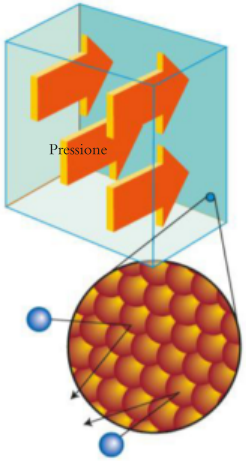


Figura 3A.3 La pressione di un gas scaturisce dagli urti delle sue molecole contro le pareti del recipiente. La tempesta di urti (mostrata nell'inserto) esercita sulle pareti una forza pressoché costante.

Animazione 3A.3

O La parola barometro deriva dal termine greco che significa «peso», a indicare il peso dell'atmosfera.

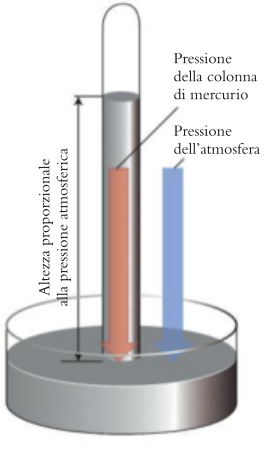


Figura 3A.4 Per misurare la pressione atmosferica si fa tradizionalmente uso del barometro a mercurio. La pressione atmosferica è compensata dalla pressione che esercita la colonna di mercurio, la quale ricade fino a una certa altezza, lasciando il vuoto sopra di sé. L'altezza di questa colonna è proporzionale alla pressione atmosferica.

3A.2 La pressione

Tentando di gonfiare uno pneumatico da bicicletta o di comprimere un pallone gonfio abbiamo certamente sperimentato la forza che l'aria così ristretta oppone al nostro tentativo. La **pressione**, P, di un gas è data dal rapporto tra tale forza, F, e l'area, A, sulla quale essa si esercita:

$$P = \frac{F}{A} \qquad (1)$$

La pressione esercitata da un gas sulle pareti del suo contenitore è causata dall'urto delle molecole contro la superficie interna del recipiente (Figura 3A.3). Quanto più vigorosa è la tempesta di urti delle molecole su una superficie, tanto maggiore è la forza, e, di conseguenza, tanto più elevata la pressione.

L'unità di misura SI della pressione è il **pascal**, Pa:

$$1\ \text{Pa} = 1 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

Un pascal è un'unità di misura molto piccola: l'atmosfera esercita circa 100 000 Pa (100 kPa) al livello del mare; 1 Pa corrisponde alla pressione che eserciterebbe uno strato d'acqua dello spessore di 0,1 mm, mentre la pressione dell'atmosfera al livello del mare è equivalente a quella di uno strato d'acqua profondo circa 10 m. Qualsiasi oggetto presente sulla superficie terrestre subisce il bombardamento invisibile di molecole che lo colpiscono incessantemente, esercitando una forza sulla sua superficie. Anche nelle giornate apparentemente più calme ci troviamo nel mezzo di una tempesta molecolare.

La pressione esercitata dall'atmosfera può essere misurata in vari modi. Quando misuriamo con un manometro la pressione dell'aria dentro uno pneumatico, in effetti stiamo misurando la «pressione al manometro», cioè la differenza tra la pressione dentro lo pneumatico e la pressione atmosferica. Uno pneumatico sgonfio registra al manometro la pressione zero, perché la pressione all'interno dello pneumatico uguaglia quella dell'atmosfera all'esterno. Un manometro di laboratorio collegato con un'apparecchiatura scientifica, invece, misura la pressione *effettiva* che sussiste dentro l'apparecchiatura.

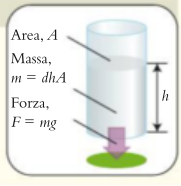
La pressione atmosferica si misura con il **barometro**, strumento inventato nel diciassettesimo secolo da Evangelista Torricelli, studente di Galileo. Torricelli creò una colonna di mercurio, liquido molto denso, riempiendo un tubo di vetro saldato a un'estremità e rovesciandolo dentro una vaschetta parzialmente riempita di mercurio (Figura 3A.4). La colonna di mercurio si abbassò fino a quando la pressione che essa esercitava sulla propria base non uguagliò quella esercitata dall'atmosfera sulla superficie libera del mercurio. Per interpretare le misure eseguite con un barometro, occorre sapere in che modo l'altezza della colonna di mercurio dipende dalla pressione atmosferica.

COME SI FA?

Desideriamo stabilire la relazione che sussiste tra l'altezza, h, della colonna di mercurio e la pressione atmosferica, P. Supponiamo che la sezione della colonna cilindrica misuri l'area A. Il volume del mercurio nella colonna sarà dato dal prodotto tra tale area e l'altezza del cilindro, $V = hA$. La massa, m, di tale volume di mercurio è data dal prodotto della densità del metallo, d, per il volume, per cui $m = dV = dhA$. Tale massa di mercurio è spinta verso il basso dalla forza di gravità, e la forza totale che essa esercita alla propria base coincide con il prodotto della massa stessa per l'accelerazione di gravità, g: $F = mg$. La pressione alla base della colonna è il rapporto tra forza e area.

Da $P = F/A$, $F = mg$, e $m = dhA$:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\overbrace{mg}^{F}}{A} = \frac{\overbrace{dhAg}^{m}}{A} = dhg$$



I calcoli mostrano che la pressione dell'aria che sostiene una colonna di liquido di altezza h e di densità d vale

$$P = dgh \qquad (2)$$

dove g è l'accelerazione della caduta libera sulla superficie terrestre. Quando la densità, l'altezza e il valore di g sono espressi in unità SI, la pressione risulta espressa in pascal. Questa equazione dice che la pressione, P, esercitata dalla colonna di mercurio è proporzionale all'altezza della colonna stessa. Ciò permette di sfruttare l'altezza della colonna per misurare la pressione atmosferica.

Riflessione Si potrebbe usare un barometro a mercurio per misurare la pressione sulla Stazione Spaziale Internazionale?

ESEMPIO 3A.1 Calcolare la pressione atmosferica in base all'altezza di una colonna di mercurio

I meteorologi controllano le variazioni di pressione atmosferica in quanto sono utili a formulare le previsioni del tempo. Per esempio, un improvviso calo di pressione è spesso un segnale dell'avvicinarsi di un sistema temporalesco. Supponiamo che l'altezza della colonna di mercurio nel barometro sia di 760 mm a 15 °C. Qual è la pressione atmosferica in pascal? A 15 °C la densità del mercurio è 13,595 $g \cdot cm^{-3}$ (corrispondenti a 13 595 $kg \cdot m^{-3}$) e l'accelerazione standard della caduta libera sulla superficie della Terra è 9,80665 $m \cdot s^{-2}$.

PREVISIONE Abbiamo già evidenziato che la pressione atmosferica è prossima a 100 kPa, quindi ci si aspetta di ottenere un valore simile.

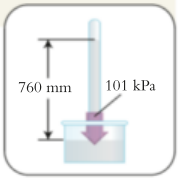
STRATEGIA Si sostituiscono i dati nell'Equazione 2, riconoscendo che 1 $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ = 1 Pa.

RISOLUZIONE

Da $P = dhg$

$$P = \overbrace{13\,595\ kg \cdot m^{-3}}^{d} \times \overbrace{0{,}760\ m}^{h} \times \overbrace{9{,}80665\ m \cdot s^{-2}}^{g}$$

$$= 1{,}01 \times 10^5 \underbrace{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}}_{Pa} = 1{,}01 \times 10^5\ Pa$$



CONCLUSIONE Questo valore di pressione può anche essere riportato come 101 kPa, valore vicino a quello atteso. Sulla superficie terrestre l'accelerazione di gravità è soggetta a variazioni e dipende dall'altitudine; nei calcoli riportati in questo testo si assume che g abbia il valore «standard» usato in questo esempio.

Autoesame 3A.1A Qual è la pressione atmosferica in kilopascal se l'altezza della colonna di mercurio nel barometro a 15 °C misura 756 mm?

[*Risposta*: 100 kPa]

Autoesame 3A.1B La densità dell'acqua a 20 °C è 0,998 $g \cdot cm^{-3}$. Quale altezza raggiungerebbe una colonna di liquido dentro un barometro ad acqua in cui la pressione atmosferica corrispondesse a 760 mmHg?

Esercizi correlati 3A.7, 3A.8

Anche se in laboratorio la pressione interna a un recipiente è comunemente misurata con uno strumento elettronico, talvolta si ricorre al **manometro** (Figura 3A.5), costituito da un tubo a U collegato con il sistema sperimentale. L'altra estremità del tubo può essere chiusa o aperta. Nel caso del manometro aperto (Figura 3A.5a) la pressione del sistema uguaglia quella dell'atmosfera quando il livello del liquido nei due bracci è uguale. Se dalla parte dell'apparecchiatura il livello del mercurio è superiore, vorrà dire che la pressione dentro il sistema è minore di quella atmosferica. Nel manometro chiuso (Figura 3A.5b) un braccio è collegato a un tubo chiuso (il sistema), l'altro è sotto vuoto. La differenza di altezza delle due colonne è proporzionale alla pressione interna del sistema.

La parola manometro deriva dal termine greco che significa «poco denso», a indicare un'atmosfera «poco densa» (cioè, che esercita una bassa pressione).

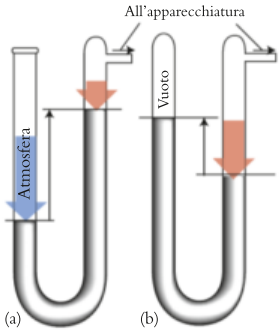


Figura 3A.5 (a) Un manometro aperto. La pressione all'interno dell'apparecchiatura con la quale lo stretto tubo orizzontale è connesso si oppone alla pressione atmosferica. Nel disegno la pressione interna al sistema è inferiore a quella atmosferica in misura proporzionale alla differenza di altezza del liquido nei due bracci. (b) Un manometro chiuso. La pressione nell'apparecchiatura collegata è proporzionale alla differenza di altezza del liquido nei due bracci. Lo spazio nella porzione chiusa del tubo è vuoto.

Autoesame 3A.2A Qual è la pressione in kilopascal dentro un sistema se il livello del mercurio nel braccio collegato con esso di un manometro aperto è 25 mm più basso che nel braccio aperto all'atmosfera e la pressione atmosferica corrisponde a 760 mmHg a 15 °C?

[*Risposta*: 105 kPa]

Autoesame 3A.2B Qual è la pressione in pascal dentro un sistema quando il manometro *chiuso* a mercurio mostra una differenza di altezza di 10 cm a 15 °C?

La pressione di un gas, cioè il rapporto tra la forza da esso esercitata e l'area sulla quale questa insiste, è dovuta agli urti delle molecole.

3A.3 Le unità di misura alternative della pressione

Benché l'unità di misura SI della pressione sia il pascal (Pa), si fa comunemente uso di numerose altre unità. La pressione atmosferica normale è prossima a 100 kPa, ed è conveniente usare un'unità, il **bar**, esattamente uguale a 100 kPa:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Le carte meteorologiche, in genere, riportano la pressione in millibar (1 mbar = 10^{-3} bar = 10^2 Pa), con valori tipicamente dell'ordine di 1000 mbar. La **pressione standard** per esprimere i dati è attualmente definita come 1 bar esatto e denotata con P°.

La pressione di 1 bar è molto vicina a un'unità tradizionale, tuttora di largo impiego e basata sulla pressione normalmente esercitata dall'atmosfera al livello del mare: tale unità è appunto denominata **atmosfera** (atm) ed è ora definita dalla relazione esatta

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Si noti che 1 atm = 1,01325 bar, e quindi 1 atmosfera vale poco più di 1 bar. In passato, l'uso dei barometri a mercurio ha portato all'impiego dell'altezza di una colonna di mercurio (espressa in millimetri) per riportare i valori di pressione, espressi in **millimetri di mercurio** (mmHg). Questa unità è definita in termini di pressione esercitata da una colonna di mercurio di altezza pari a 1 mm in determinate condizioni (15 °C e in un campo gravitazionale standard), ma è ora ampiamente sostituita da un'unità di grandezza simile, il **torr** (Torr), definita dalla relazione esatta

$$1 \text{ Torr} = \frac{1}{760} \text{ atm, da cui } 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

È prassi comune utilizzare in modo interscambiabile le unità mmHg e Torr (per cui vedrete spesso il valore di 1 atm riportato come 760 mmHg), ma nei lavori che richiedono particolare accuratezza la loro differenza (meno di 1 parte per milione) non può essere trascurata.

È utile notare che... il nome dell'unità torr, come tutti i nomi delle unità derivati da nomi di persona, è riportato con l'iniziale minuscola, come succede per il pascal; il simbolo dell'unità, tuttavia, come tutti i simboli derivati da nomi propri, ha l'iniziale maiuscola (Torr, Pa).

Le unità di misura della pressione sono riepilogate nella Tabella 3A.1. È bene acquisire familiarità con le varie unità di misura della pressione e dimestichezza nelle conversioni. Per esempio, la pressione di 746 Torr si converte in pascal utilizzando il fattore di conversione ricavato dalla Tabella 3A.1:

$$P = 746 \text{ Torr} \times \frac{133{,}322 \text{ Pa}}{1 \text{ Torr}} = 9{,}95 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \text{o} \quad 99{,}5 \text{ kPa}$$

La pressione effettiva esercitata dall'atmosfera varia con l'altitudine e con le condizioni del tempo. La pressione atmosferica alla quota di crociera di un aereo di linea commerciale (10 km) non supera, all'incirca, i 200 Torr (circa 0,3 atm), il che impone di pressurizzare le cabine degli aerei. Una zona di bassissima

Tabella 3A.1
Unità di misura della pressione*

Unità SI: pascal (Pa)
1 Pa = 1 kg·m^{-1}·s^{-2} = 1 N·m^{-2}

Unità convenzionali
1 bar = 10^5 Pa = **100** kPa
1 atm = **1,01325** × **10^5** Pa
= **101,325** kPa
1 Torr = **1/760** atm = 133,322… Pa†
1 mmHg = 133,322… Pa ≈ 1 Torr
1 atm = 14,7 lb·inch^{-2} (psi)

* Le cifre in **neretto** sono esatte. Ulteriori relazioni sono riportate alla fine del volume.
N = newton (1 N = 1 kg·m·s^2).
† Si noti che 1 mmHg è uguale a 1 Torr entro 1 parte su 10^7.

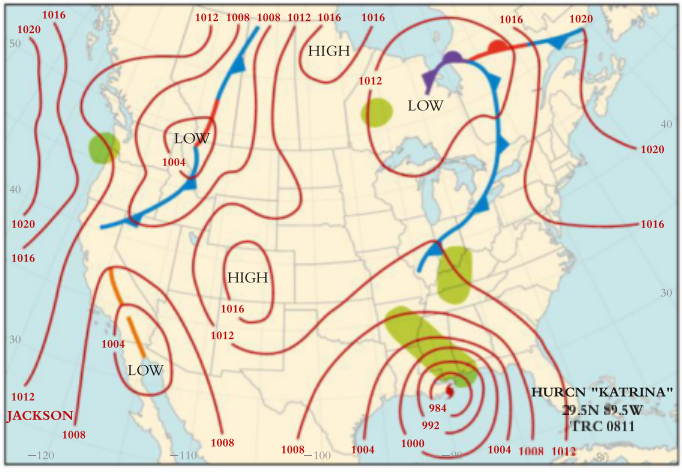


Figura 3A.6 Una mappa meteorologica del Nord America nel corso dell'uragano Katrina verificatosi nel 2005. Le curve sono dette *isobare* e definiscono contorni di pressione atmosferica costante. Le regioni di bassa pressione (sud della Louisiana), indicate con «LOW», sono definite *cicloni*, mentre le regioni di alta pressione (come sul Colorado) individuano gli *anticicloni*, «HIGH» sulla mappa. Tutte le pressioni sono riportate in millibar. La pressione più bassa nella mappa è pari a 984 mbar, al centro dell'uragano. Prima che fosse avvistato, la pressione nell'occhio del ciclone era crollata a 902 mbar. (NOAA).

pressione atmosferica, quale appare sulla mappa meteorologica della Figura 3A.6, corrisponde normalmente a una pressione di circa 0,98 atm a livello del mare. Una tipica regione di alta pressione atmosferica si aggira intorno a 1,03 atm.

Autoesame 3A.3A Il National Hurricane Center americano registrò una caduta di pressione a 902 mbar nell'occhio del ciclone Katrina, verificatosi nel 2005. A quante atmosfere corrisponde tale pressione?

[*Risposta*: 0,890 atm]

Autoesame 3A.3B In un certo giorno a Torino la pressione atmosferica misurava 630 Torr. Esprimetela in pascal.

Le unità di misura principali in cui si riporta la pressione sono il torr, l'atmosfera e il pascal (unità SI). Le unità di pressione possono essere convertite reciprocamente sulla base delle informazioni fornite nella Tabella 3A.1.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le proprietà dei gas suggeriscono che le loro molecole siano animate da un moto caotico e incessante e che la pressione esercitata derivi degli urti delle molecole contro le pareti del loro recipiente.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la pressione al piede di una colonna di liquido (Esempio 3A.1).
- ☐ **2.** Interpretare una lettura manometrica (Autoesame 3A.2).
- ☐ **3.** Convertire tra loro le varie unità di misura della pressione (Autoesame 3A.3).

CAPITOLO 3A Esercizi

3A.1 La pressione necessaria a fabbricare i diamanti sintetici dalla grafite è 8×10^4 atm. Esprimete tale misura (a) in Pa; (b) in kbar; (c) in Torr; (d) in psi (pound-force per square inch, libbre per pollice quadrato, 1 atm = 14,7psi).

3A.2 Una bombola di argon misura la pressione di 35,0 psi (vedi Esercizio 3A.1). Si converta il valore in (a) kPa; (b) Torr; (c) bar; (d) atm.

3A.3 Talvolta, i turisti che giungono in stazioni sciistiche ad alta quota sono colpiti dal «mal di montagna», a causa della minore pressione dell'aria. Perché la pressione atmosferica è minore ad alta quota?

3A.4 Sul pianeta Marte, in che misura l'altezza raggiunta dal mercurio in un barometro sarebbe diversa? Spiegate il vostro ragionamento.

3A.5 Uno studente collega un pallone di vetro pieno di neon a un manometro aperto (fate riferimento alla Figura 3A.5) e calcola che la pressione del gas è 0,890 atm. (a) Posto che la pressione atmosferica sia di 762 Torr, quale differenza di altezza è stata rilevata tra le colonne di mercurio dei due bracci del manometro? (b) Quale braccio mostra l'altezza maggiore, quello collegato al pallone o quello aperto all'atmosfera? (c) Se lo studente avesse erroneamente scambiato le misure relative ai due bracci del manometro al momento di annotarle sul taccuino di laboratorio, quale sarebbe la pressione riportata nel pallone?

3A.6 Si effettua una reazione in un recipiente collegato con un manometro chiuso. Prima della reazione il livello del mercurio nei due bracci era lo stesso, ma mentre si svolge la reazione viene producendosi un gas. Al termine del processo l'altezza del mercurio nel braccio sotto vuoto si è innalzata di 24,32 cm e quella del braccio collegato è diminuita della stessa misura. Esprimete la pressione dell'apparato al termine della reazione in (a) Torr; (b) atm; (c) Pa; (d) bar.

3A.7 Supponete di essere approdati su un'isola tropicale e di dover utilizzare l'acqua di mare (densità 1,10 $g \cdot cm^{-3}$) per costruire un barometro primitivo. Quale altezza raggiungerebbe l'acqua nel vostro barometro se in quello a mercurio si raggiungessero 74,5 cm? La densità del mercurio è 13,6 $g \cdot cm^{-3}$.

3A.8 Si è utilizzato un liquido incognito per riempire un manometro chiuso. Si è constatato che l'atmosfera produce nel manometro una differenza di altezza di 6,14 m, mentre un manometro a mercurio segna una differenza di 758,7 mm. Qual è la densità del liquido?

3A.9 Supponete che la larghezza del vostro corpo, misurata all'altezza delle spalle, sia di 50,8 cm e la profondità (dal petto alla schiena) 25,4 cm. Posto che la pressione atmosferica sia di 1,03 $kg \cdot cm^{-2}$, quale massa di aria sta sopportando il vostro corpo se state in piedi diritti?

3A.10 A volte i manometri a bassa pressione dei laboratori sono tarati in pollici di acqua (inH_2O; 1 in = 2,54 cm). Dato che la densità del mercurio a 15 °C è 13,6 $g \cdot cm^{-3}$ e quella dell'acqua alla stessa temperatura è 1,0 $g \cdot cm^{-3}$, quale pressione (in Torr) sussiste in una bombola che fornisce la lettura di 8,9 inH_2O a 15 °C?

CAPITOLO **3B**

Le leggi dei gas

Come si riconosce un gas?

In che modo le proprietà fisiche di un gas sono descritte quantitativamente?

In che modo la descrizione dei gas cambia quando essi sono presenti in un miscuglio, o partecipano a una reazione?

Capitolo 3A La natura dei gas → **Capitolo 3B** Le leggi dei gas → **Capitolo 3C** Miscugli gassosi e reazioni tra gas

Le prime misure attendibili delle proprietà dei gas furono effettuate nel 1662 dallo scienziato anglo-irlandese Robert Boyle, che esaminò gli effetti della pressione sul volume. Un secolo e mezzo dopo, un nuovo passatempo, il lancio di palloni ad aria calda, indusse due scienziati francesi, Jacques Charles e Joseph-Louis Gay-Lussac, a formulare ulteriori leggi dei gas. Essi misurarono l'influenza esercitata dalla temperatura sulla pressione, sul volume e sulla densità dei gas. Anni dopo, nel diciannovesimo secolo, lo scienziato italiano Amedeo Avogadro apportò un ulteriore contributo stabilendo la relazione che lega il volume alla quantità di molecole presenti nel campione e così facendo aiutò ad accettare l'esistenza degli atomi. Le osservazioni di questi studiosi sono state combinate in un'unica equazione, di grande utilità.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le equazioni in questo capitolo trovano applicazione in molti ambiti della chimica, sia per calcoli pratici sia nello sviluppo della termodinamica e delle sue applicazioni all'equilibrio chimico.

Che cosa dobbiamo già sapere? Ci devono essere familiari i concetti di pressione (Capitolo 3A). e di quantità di sostanza (*Fondamenti* E).

3B.1 Le osservazioni sperimentali

Boyle si servì di un lungo tubo di vetro a forma di J con il braccio più corto chiuso ermeticamente (Figura 3B.1), nel quale versò mercurio intrappolando una certa quantità di aria nel braccio chiuso. Più mercurio egli aggiungeva, più l'aria veniva compressa. La sua conclusione fu che a temperatura costante il volume di una determinata quantità di gas (nella fattispecie l'aria) diminuisce con l'aumentare della pressione cui esso è sottoposto. La Figura 3B.2 riproduce il grafico di tale dipendenza, e la curva illustrata si dice **isoterma**, termine generico per un diagramma che illustri la variazione di una proprietà a temperatura costante. Una **trasformazione isoterma** è una trasformazione che si verifica a temperatura costante. Gli scienziati ricercano spesso la maniera di diagrammare i dati in modo da ottenere una retta, perché un grafico rettilineo è più agevole da riconoscere, analizzare e interpretare. I dati di Boyle, se si riporta la pressione in funzione di 1/volume, forniscono una retta (Figura 3B.3); tale risultato implica:

Legge di Boyle: per una data quantità di gas considerato a temperatura costante, il volume è inversamente proporzionale alla pressione.

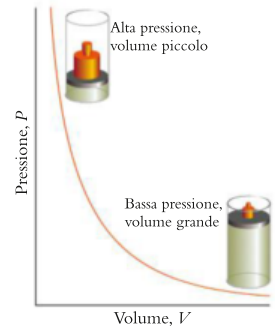


Figura 3B.2 La legge di Boyle riassume l'effetto della pressione sul volume di una quantità data di gas a temperatura costante. Aumentando la pressione del campione di gas (come mostrato dalle dimensioni della massa che grava sul pistone) il suo volume diminuisce.
Grafico interattivo 3B.2

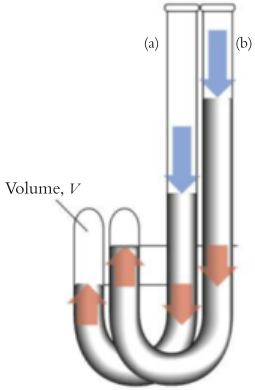


Figura 3B.1 (a) Nell'esperimento di Boyle è stato intrappolato un gas per mezzo del mercurio nell'estremità chiusa di un tubo a forma di J. (b) Il volume del gas intrappolato è diminuito con l'aumentare della pressione impostagli aumentando la quantità di mercurio nel braccio aperto del tubo.

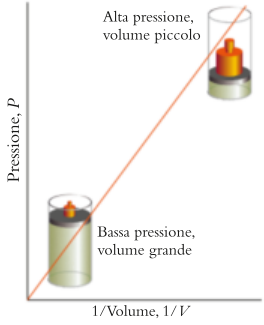


Figura 3B.3 Riportando in grafico la pressione in funzione di 1/V si ottiene una linea retta. La legge di Boyle diviene inapplicabile alle alte pressioni, dove non si ottiene una retta (regione non rappresentata).

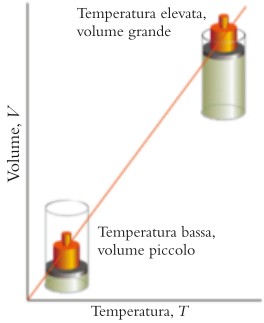


Figura 3B.4 Aumentando la temperatura di un gas mentre il volume è libero di variare a pressione costante (come indica la massa costante che grava sul pistone), il volume aumenta. Il grafico del volume in funzione della temperatura è rettilineo.
Grafico interattivo 3B.4

La legge di Boyle si scrive

$$\text{volume} \propto \frac{1}{\text{pressione}} \quad \text{oppure} \quad V = \frac{\text{costante}}{P} \quad (\text{a } n \text{ e } T \text{ costanti})$$

Moltiplicando ambo i membri per P, si ottiene la scrittura equivalente:

$$PV = \text{costante (a } n \text{ e } T \text{ costanti)} \qquad \textbf{(1a)}$$

Supponiamo che all'inizio di un esperimento la pressione e il volume di una data quantità di gas siano P_1 e V_1, allora il prodotto iniziale P_1V_1 = costante. Al termine dell'esperimento la pressione e il volume sono divenuti P_2 e V_2, ma P_2V_2 è uguale alla stessa costante iniziale (posto che la temperatura non sia variata). Ne segue che la legge di Boyle può essere scritta anche in questa forma:

$$P_2V_2 = P_1V_1 \quad (\text{a } n \text{ e } T \text{ costanti}) \qquad \textbf{(1b)}$$

Autoesame 3B.1A Dentro un tubo posto preliminarmente sotto vuoto si fa espandere isotermicamente un campione di neon del volume di 10,0 L a 300 Torr, fino a raggiungere il volume di 20,0 L. Quale sarà la pressione finale del neon nel tubo?

[*Risposta*: 150 Torr]

Autoesame 3B.1B In una raffineria di petrolio, un recipiente da 750 L contenente etilene gassoso a 1,00 bar venne compresso isotermicamente fino a 5,00 bar. Qual è il volume finale del recipiente?

Sia Charles sia Gay-Lussac effettuarono un certo numero di esperimenti nella speranza di migliorare il rendimento dei loro palloni aereostatici. Essi constatarono che, posto che si mantenga costante la pressione, il volume del gas aumenta quando se ne innalza la temperatura. In questo caso, diagrammando il volume in funzione della temperatura si ottiene una retta (Figura 3B.4), e ciò autorizza a formulare la seguente legge.

> **Legge di Charles**: per una data quantità di gas soggetta a pressione costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura.

La relazione va comunemente sotto il nome di «legge di Charles», anche se talvolta le si associa il nome di Gay-Lussac.

La legge di Charles ha un'implicazione estremamente importante. Quando le linee rette ottenute riportando in grafico il volume in funzione della temperatura, per vari gas a diversi valori della pressione, sono estrapolate (vale a dire prolungate al di sotto dell'intervallo dei valori sperimentali), si constata che tutte le rette raggiungono il volume 0 a −273,15 °C (Figura 3B.5). L'estrapolazione qui è essenziale perché nella pratica si tratta di un punto irraggiungibile, in quanto a nessun gas reale è dato di possedere volume nullo, e tutti i gas reali condensano nei rispettivi liquidi ben prima di raggiungere temperature così basse. Dato che nessun volume può essere negativo, −273,15 °C dev'essere la più bassa temperatura concepibile, ed è infatti questo valore che corrisponde allo zero sulla **scala Kelvin**. L'unità SI della temperatura è il **kelvin** (simbolo: K, e non °K). L'ampiezza degli intervalli tra una tacca e l'altra sulla scala Kelvin e su quella Celsius è uguale, cosicché una variazione di 1 K è uguale a una variazione di 1 °C. Per convertire un valore dalla scala Celsius a quella Kelvin, si aggiunge 273,15 alla temperatura letta sulla scala Celsius. Di conseguenza, usando la temperatura assoluta, T, la legge di Charles può essere riformulata nel modo seguente:

$$\text{volume} \propto \text{temperatura assoluta} \qquad \text{o, più semplicemente}$$

$$V = \text{costante} \times T \quad (\text{a } n \text{ e } P \text{ costanti}) \qquad \textbf{(2a)}$$

In questo testo, ogni qualvolta la temperatura sarà indicata con T, si intenderà la temperatura assoluta, con il valore minimo raggiungibile pari a $T = 0$. Un'e-

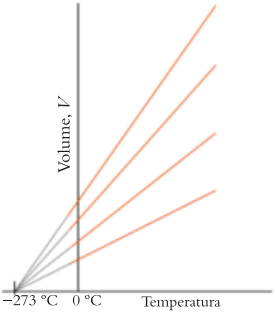


Figura 3B.5 L'estrapolazione di dati come quelli della figura 3B.4 riferiti a un certo numero di gas lascia intuire che a $T = 0$ (−273 °C) il volume di qualunque gas dovrebbe azzerarsi. I dati estrapolati appaiono in grigio. Nella pratica, i gas condensano tutti prima di raggiungere tale temperatura.

spressione simile riassume la variazione della pressione di un campione di gas quando lo si riscaldi in un recipiente di volume costante. Si constata sperimentalmente che la pressione varia linearmente con la temperatura e che i dati si lasciano estrapolare a pressione uguale a zero in corrispondenza di −273,15 °C (Figura 3B.6). Quindi, come Gay-Lussac fu in grado di confermare sperimentalmente:

$$\text{pressione} \propto \text{temperatura assoluta} \qquad \text{o, più semplicemente,}$$
$$P = \text{costante} \times T \text{ (a } n \text{ e } V \text{ costanti)} \qquad \textbf{(2b)}$$

Ne segue che raddoppiando la temperatura assoluta si raddoppia la pressione del gas, a condizione che la quantità e il volume del gas rimangano costanti.

È utile notare che... il volume (o la pressione) di un gas raddoppia quando la temperatura viene raddoppiata sulla scala assoluta (Kelvin), non sulla scala Celsius. Un aumento da 20 °C a 40 °C corrisponde a un incremento da 293 K a 313 K, pari solo al 7%.

Autoesame 3B.2A Un serbatoio rigido di ossigeno posto all'esterno di un edificio ha una pressione di 20,00 atm alle 6:00 del mattino, quando la temperatura è di 10 °C. Quale pressione raggiungerà il gas alle 18:00, posto che la temperatura sia allora di 30 °C?

[*Risposta*: 21,4 atm]

Autoesame 3B.2B Si riscalda fino a 300 °C un campione di idrogeno inizialmente racchiuso in un recipiente di volume costante a 760 Torr e 20 °C. Quale sarà la pressione finale del campione?

Un terzo contributo alla comprensione del comportamento dei gas venne dallo scienziato italiano Amedeo Avogadro:

Principio di Avogadro: nelle medesime condizioni di temperatura e di pressione, un dato numero di molecole di gas occupa lo stesso volume a prescindere dall'identità chimica delle molecole.

Il principio di Avogadro si esprime in genere in termini di **volume molare**, V_m, vale a dire il volume occupato da una mole di molecole:

$$\text{volume molare} = \frac{\text{volume}}{\text{quantità}} \qquad \text{o, più semplicemente,} \quad V_m = \frac{V}{n} \qquad \textbf{(3a)}$$

da cui si ricava

$$V = nV_m \qquad \textbf{(3b)}$$

Per tutti i gas il volume molare è prossimo a 22 L·mol^{-1} a 0 °C e 1 atm (Figura 3B.7).

Autoesame 3B.3A Un pallone meteorologico a elio è stato riempito a –20 °C fino al volume di 2,5 × 10^4 L con 1,2 × 10^3 mol He. Qual è il volume molare dell'elio in queste condizioni?

[*Risposta*: 21 L·mol^{-1}]

Autoesame 3B.3B Un grande serbatoio di gas naturale contiene 200 mol CH_4(g) a 1,20 atm. Si pompano dentro il serbatoio a temperatura costante altre 100 mol CH_4(g). Quale sarà la pressione finale nel serbatoio?

Ciascuna delle proprietà esaminate è compatibile con il nostro modello molecolare in base al quale un gas è costituito da molecole ampiamente distanziate animate da un moto incessante. La legge di Boyle si accorda con il modello perché con la compressione aumenta il numero delle molecole in una data regione del campione e quindi aumenta il numero delle collisioni delle molecole con le pareti del recipiente. Come conseguenza, la pressione che esse esercitano aumenta (Figura 3B.8). L'effetto della temperatura sulla pressione di un gas in un

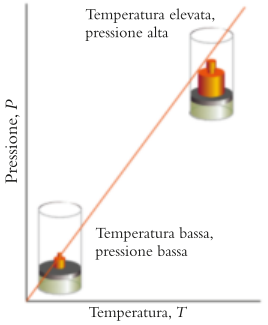


Figura 3B.6 La pressione esercitata da una determinata quantità di gas in un recipiente di volume costante è proporzionale alla temperatura assoluta. Si noti l'aumento della pressione nel cilindro (rappresentata dalla massa crescente che grava sullo stantuffo) mentre la temperatura aumenta. A $T = 0$ la pressione si estrapola anch'essa a 0.
Grafico interattivo 3B.6

Si parla di *principio* di Avogadro, anziché di legge, perché esso si basa non soltanto sull'osservazione, bensì anche su un determinato modello della materia, basato sull'ipotesi che questa sia costituita da molecole. Benché non vi siano ormai più dubbi sul fatto che la materia sia costituita da atomi e molecole, si continua a chiamarlo principio.

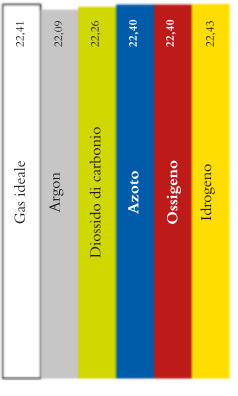


Figura 3B.7 Il volume molare (in litri per mole) di vari gas a 0 °C e 1 atm. I valori sono tutti molto simili e prossimi al volume molare del gas ideale nelle stesse condizioni, 22,41 L·mol^{-1}.

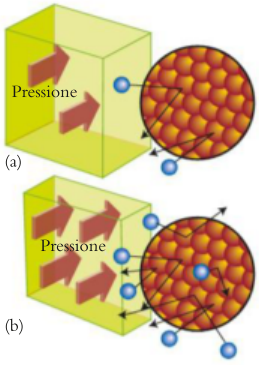


Figura 3B.8 (a) La pressione di un gas è dovuta agli urti delle molecole contro le pareti del contenitore. (b) Diminuendo il volume del campione vi saranno più molecole in un dato volume, quindi più urti contro la stessa area di parete a parità di tempo. Essendo aumentato l'impatto contro le pareti, è cresciuta anche la pressione.
Animazione 3B.8

Tabella 3B.1
La costante dei gas, *R

$8{,}20574 \times 10^{-2}$ L·atm·K^{-1}·mol^{-1}
$8{,}31446 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}
8,31446 L·kPa·K^{-1}·mol^{-1}
8,31446 J·K^{-1}·mol^{-1}
62,364 L·Torr·K^{-1}·mol^{-1}

* La costante dei gas è legata alla costante di Boltzmann, k, dalla relazione $R = N_A k$, dove N_A è la costante di Avogadro.

recipiente a volume costante suggerisce un nuovo aspetto: *innalzando la temperatura di un gas, la velocità media delle molecole aumenta*. Come conseguenza dell'aumento della velocità media, ciascuna particella colpisce le pareti del recipiente più frequentemente e con maggior forza. Di conseguenza, a volume costante, il gas esercita una pressione maggiore a temperatura superiore. Si può utilizzare lo stesso modello del gas per spiegare l'effetto della temperatura sul volume quando la pressione viene mantenuta costante. Per controbilanciare l'aumento della pressione dovuto all'incremento della temperatura e, di conseguenza, della velocità delle molecole, lo spazio disponibile per il gas deve aumentare, in questo modo si riduce il numero di molecole che colpiscono le pareti del recipiente in un dato intervallo di tempo. Infine, anche il principio di Avogadro è in accordo con il modello perché, al fine di mantenere costante la pressione, quando nel contenitore si aggiungono altre molecole, bisogna aumentare le dimensioni del contenitore stesso.

Le tre proprietà dei gas espresse dalle Equazioni 1, 2 e 3 possono essere combinate in una sola espressione che correla tra loro la pressione (P), il volume (V), la temperatura (T) e la quantità (n) del gas:

$$PV = \text{costante} \times nT$$

Quindi se la temperatura e la quantità sono costanti, PV è costante (legge di Boyle), inoltre, se la quantità e la pressione sono costanti, V è proporzionale a T (legge di Charles), infine, se la pressione e la temperatura sono costanti, il volume è proporzionale a n (principio di Avogadro). Se si denota con R la costante di proporzionalità che figura nella legge, l'espressione diviene la **legge dei gas ideali**:

$$PV = nRT \qquad (4)$$

R è detta **costante dei gas** ed è «universale», nel senso che è uguale per tutti i gas. Il suo valore può essere determinato misurando P, V, n e T e introducendo i loro valori in $R = PV/nT$. Se si adottano le unità SI (pressione in pascal, volume in metri cubi, temperatura in kelvin e quantità in moli), R è ottenuta in joule per kelvin per mole: $R = 8{,}3145$ J·K^{-1}·mol^{-1}. La Tabella 3B.1 specifica il valore di R quando il volume e la pressione sono riportati in altre unità di misura.

La legge dei gas ideali è un esempio di **equazione di stato**, un'espressione che indica come la pressione di una sostanza, nel nostro caso un gas, si correli con la temperatura, il volume e la quantità di sostanza presente nel campione in esame. Il gas ipotetico che obbedisca alla legge dei gas ideali in ogni possibile condizione si definisce appunto **gas ideale**. Si constata che i gas reali obbediscono tutti all'Equazione 4 con accuratezza crescente a mano a mano che la loro pressione tende ad annullarsi (cosa che denotiamo con $P \rightarrow 0$), per cui la legge dei gas ideali costituisce un esempio di **legge limite**, una legge rigorosamente valida solo in corrispondenza di un qualche limite, nel nostro caso quando $P \rightarrow 0$. Ciononostante, la legge dei gas ideali è di fatto ragionevolmente affidabile anche a pressione atmosferica, per cui se ne può fare uso per descrivere il comportamento della maggior parte dei gas nelle condizioni ordinarie di laboratorio.

La legge dei gas ideali, $PV = nRT$, riassume le relazioni tra pressione, volume, temperatura e quantità di molecole di un gas ideale e viene utilizzata per determinare gli effetti delle variazioni di una qualunque di tali proprietà; essa è un esempio di legge limite.

3B.2 Le applicazioni della legge dei gas ideali

Le singole leggi possono essere utilizzate per prevedere l'effetto del cambiamento di una sola variabile, per esempio il riscaldamento di una data quantità di gas a volume costante. La legge dei gas ideali consente previsioni circa gli effetti del cambiamento di più variabili.

In caso cambi più di una variabile, si noti che, se le condizioni iniziali del gas in esame sono n_1, V_1, P_1 e T_1, dall'Equazione 4 si ricava che $P_1V_1 = n_1RT_1$, ov-

vero $P_1V_1/n_1T_1 = R$. In seguito al cambiamento le condizioni saranno n_2, V_2, P_2 e T_2 e, poiché vale ancora la legge dei gas ideali, si sa che $P_2V_2/n_2T_2 = R$. Essendo R costante, si possono uguagliare P_1V_1/n_1T_1 e P_2V_2/n_2T_2, così da ottenere:

$$\overbrace{\frac{P_1V_1}{n_1T_1}}^{\text{condizioni iniziali}} = \overbrace{\frac{P_2V_2}{n_2T_2}}^{\text{condizioni finali}} \qquad (5)$$

Tale espressione è detta **legge combinata dei gas**, ma non è che la conseguenza diretta della legge dei gas ideali, quindi non costituisce una nuova legge.

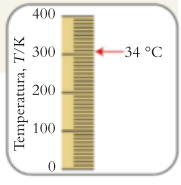
ESEMPIO 3B.1 **Il calcolo della pressione di un campione di gas**

Negli schermi al plasma, una scarica elettrica causa la ionizzazione di un gas, producendo una radiazione UV che colpisce un fosfòro, cioè una sostanza in grado di generare luce rossa, verde o blu a seconda del tipo di fosfòro che riveste la cella. Per creare un'immagine vengono combinati milioni di tali celle. Determinate la pressione (espressa in atmosfere) in una singola cella di uno schermo al plasma, sapendo che il volume della cella è 0,030 mm^3, la sua temperatura è 34 °C, e che contiene 9,6 ng di gas neon.

STRATEGIA Si applica la legge dei gas ideali, Equazione 4, per calcolare la pressione.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si esprime la temperatura in kelvin, la quantità di sostanza in moli e il volume in litri. Si converte la massa utilizzando $n = m/M$ e la temperatura da gradi Celsius in kelvin aggiungendo 273,15.



$$n = \frac{\overbrace{9{,}6 \times 10^{-9}\ \text{g}}^{9{,}6\ \text{ng}}}{20{,}18\ \text{g·mol}^{-1}} = 4{,}7\ldots \times 10^{-10}\ \text{mol}$$

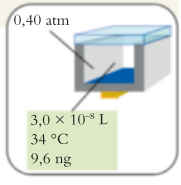
$$T = (34 + 273{,}15)\ \text{K} = 307\ \text{K}$$

$$V = 0{,}030\ \text{mm}^3 \times \frac{1\ \text{L}}{10^6\ \text{mm}^3} = 3{,}0 \times 10^{-8}\ \text{L}$$

Fase 2 Si riarrangia l'equazione $PV = nRT$ in modo da avere la grandezza desiderata a sinistra dell'uguale e tutte le altre grandezze a destra.

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

Fase 3 Si introducono i dati esprimendo R in L·atm·K^{-1}·mol^{-1}.



$$P = \frac{\overbrace{4{,}7\ldots \times 10^{-10}\ \text{mol}}^{n} \times \overbrace{8{,}20574 \times 10^{-2}\ \text{L·atm·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}^{R} \times \overbrace{307\ \text{K}}^{T}}{\underbrace{3{,}0 \times 10^{-8}\ \text{L}}_{V}}$$

$$= 0{,}40\ \text{atm}$$

Autoesame 3B.4A Calcolate la pressione (in kilopascal) esercitata da 1,0 g di diossido di carbonio in un pallone del volume di 1,0 L a 300 °C.

[*Risposta*: 1,1 × 10^2 kPa]

Autoesame 3B.4B Un motore d'automobile mal registrato può, girando in folle, immettere nell'atmosfera fino a 1,00 mol CO al minuto. A 27 °C quale volume di CO, riferito a 1,00 atm, verrebbe emesso al minuto?

Esercizi correlati 3B.5, 3B.6, 3B.25-3B.28

ESEMPIO 3B.2 **L'applicazione della legge combinata dei gas quando cambia una sola variabile**

Nel motore di un'automobile, prima che abbia luogo la combustione, il pistone comprime una miscela di vapori di benzina e di aria. La legge combinata dei gas può essere utilizzata per calcolare la nuova pressione. Assumete che, quando viene spinto nel cilindro, il pistone faccia diminuire il volume interno alla camera di scoppio da 100 cm^3 a 20 cm^3 prima che avvenga la combustione. Supponete che la compressione sia isoterma e stimate la pressione finale della miscela di gas compressa, posto che la pressione iniziale sia 1,00 atm.

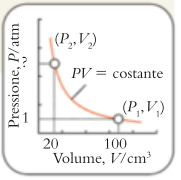
PREVISIONE Il volume si riduce di un fattore 5, per cui dovremmo attenderci un aumento di 5 volte della pressione.

STRATEGIA Si applica la legge combinata dei gas, Equazione 5. Cambiano solo la pressione e il volume, per cui le restanti variabili si elidono a vicenda, portando alla legge di Boyle.

RISOLUZIONE

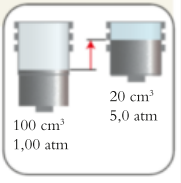
Fase 1 Si riarrangiano i termini $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$ per trovare P_2 moltiplicando entrambi i membri per n_2T_2/V_2. Ponendo $n_2 = n_1$ (la quantità non varia) e $T_2 = T_1$ (la temperatura è costante), questi termini si elidono.

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \times \frac{n_2T_2}{V_2} \xrightarrow[T_2 = T_1]{n_2 = n_1} P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2}$$



Fase 2 Si sostituiscono i dati:

$$P_2 = \frac{(1{,}00 \text{ atm}) \times (100 \text{ cm}^3)}{20 \text{ cm}^3} = 5{,}0 \text{ atm}$$



CONCLUSIONE Come previsto, la pressione finale è aumentata di un fattore 5 (più precisamente 5,0).

Autoesame 3B.5A Un campione di argon del volume di 10,0 mL a 200 Torr viene fatto espandere isotermicamente in un tubo del volume di 0,200 L nel quale si era creato il vuoto. Qual è la pressione finale dell'argon nel tubo?

[*Risposta*: 10,0 Torr]

Autoesame 3B.5B Si comprime isotermicamente nel cilindro di un motore di prova un campione di aria secca da 80 cm^3 e 1,00 atm fino alla pressione finale di 3,20 atm spingendo il pistone nel cilindro. Qual è il volume finale del campione?

Esercizi correlati 3B.9–3B.14, 3B.23, 3B.24

ESEMPIO 3B.3 **L'applicazione della legge combinata dei gas quando cambiano due variabili**

Volete progettare un sistema di condizionamento dell'aria nel quale l'effetto di raffreddamento è ottenuto dall'espansione di un gas; dovete quindi determinare le variazioni di pressione a cui va incontro il gas quando subisce la variazione sia della temperatura, sia del volume. Un campione di gas del volume di 500 mL a 28,0 °C esercitava la pressione di 92,0 kPa. Quale pressione eserciterebbe il campione se fosse compresso a 300 mL e raffreddato a −5,0 °C?

PREVISIONE Il problema consiste nel giudicare se la compressione, che aumenterebbe la pressione, prevale sul raffreddamento, che la diminuirebbe. Sulla scala Kelvin la variazione di temperatura è molto piccola, per cui ci si aspetta che prevalga l'effetto imputabile alla compressione.

STRATEGIA Si applica la legge combinata dei gas, Equazione 5, osservando che solo la quantità di gas rimane la stessa nei due stati.

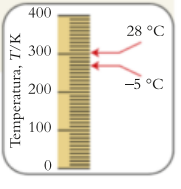
RISOLUZIONE

Fase 1 Si riarrangia $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$ per trovare P_2, come nell'Esempio 3B.2, ma si pone $n_1 = n_2$ e quindi si elidono i due termini relativi alla quantità. Le temperature devono essere convertite in kelvin.

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \times \frac{n_2T_2}{V_2} \xrightarrow{n_1 = n_2} P_2 = \frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}$$

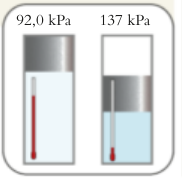
$$T_1 = (273{,}15 + 28{,}0) \text{ K} = 301{,}2 \text{ K}$$

$$T_2 = (273{,}15 - 5{,}0) \text{ K} = 268{,}2 \text{ K}$$



Fase 2 Si introducono i dati:

$$P_2 = \frac{(92{,}0 \text{ kPa}) \times (500 \text{ mL}) \times (268{,}2 \text{ K})}{(301{,}2 \text{ K}) \times (300 \text{ mL})} = 137 \text{ kPa}$$



CONCLUSIONE L'effetto ultimo è un aumento di pressione, perciò, in questo caso, la compressione è stata più efficace del raffreddamento, come previsto.

Autoesame 3B.6A Una parcella di aria (un termine tecnico che in meteorologia indica una piccola regione d'aria nell'atmosfera) del volume di $1{,}00 \times 10^3$ L a 20 °C e 1,00 atm si innalza lungo il fianco di una catena montuosa. Alla sommità, dove la pressione è di 0,750 atm, la parcella di aria si è raffreddata a −10 °C. Quale volume occuperà nelle nuove condizioni?

[*Risposta*: $1{,}20 \times 10^3$ L]

Autoesame 3B.6B Si riempie a 20 °C e 1,00 atm un pallone meteorologico con elio. Il volume del pallone è 250 L. Quando il pallone si innalza raggiungendo uno strato di aria la cui temperatura è −30 °C, si dilata fino a 800 L. A quel punto, quale sarà la pressione, in atm?

Esercizi correlati 3B.17, 3B.18, 3B.29, 3B.30

La legge combinata dei gas descrive come un gas risponde ai cambiamenti di condizioni.

3B.3 Il volume molare e la densità dei gas

La legge dei gas ideali può anche servire a dedurre il volume molare del gas ideale in qualsiasi condizione di pressione e di temperatura. A tale scopo si combinano le Equazioni 3a ($V_m = V/n$) e 4 (nella forma $V = nRT/P$) scrivendo

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{nRT/P}{n} = \frac{RT}{P} \qquad (6)$$

A **temperatura e pressione ambiente standard** (SATP), che significa 25 °C (298,15 K) e 1 bar, condizioni normalmente assunte nel riportare i dati in chimica, il volume molare del gas ideale è 24,79 L·mol^{-1}, che vale all'incirca il volume di un cubo di spigolo 30,48 cm (Figura 3B.9). L'espressione **temperatura e pressione standard** (STP) indica esattamente 0 °C e 1 atm, la condizione un tempo assunta come riferimento per riportare i dati e tuttora ampiamente applicata in alcuni tipi di calcoli. A STP il volume molare del gas ideale risulta 22,41 L·mol^{-1}. Si noti il valore leggermente più piccolo: la temperatura è minore e la pressione lievemente più elevata, per cui la stessa quantità di gas occupa un volume minore che a SATP.

La Tabella 3B.2 fornisce i valori del volume molare del gas ideale in varie condizioni di applicazione comune. Per ricavare il volume di una quantità nota di gas a una temperatura e a una pressione determinate, basterà moltiplicare il volume molare corrispondente *a quella temperatura e a quella pressione* per la quantità in moli ($V = nV_m$, dove $n = m/M$).

Autoesame 3B.7A Calcolate il volume occupato da 1,0 kg di idrogeno a 25 °C e 1,0 atm.

[*Risposta*: $1{,}2 \times 10^4$ L]

Autoesame 3B.7B Calcolate il volume occupato da 2,0 g di elio a 25 °C e 1,0 atm.

Dato che a basse pressioni qualunque gas tende a seguire la legge dei gas ideali, tale legge può essere impiegata per calcolare la densità di un gas o per determinare la sua massa molare a partire da una densità nota. Come si è visto in *Fondamenti* G, la concentrazione molare di una qualsiasi sostanza è data dalla quantità delle molecole (n, in moli) diviso il volume che occupano (V). Dalla legge dei gas ideali segue che, per un gas a comportamento ideale (tale che si possa scrivere $n = PV/RT$),

$$\text{concentrazione molare} = \frac{\text{quantità}}{\text{volume}} = \frac{n}{V} = \frac{PV/RT}{V} = \frac{P}{RT} \overset{\text{Eq.6}}{=} \frac{1}{V_m} \qquad (7)$$

Come per qualsiasi altra sostanza, la densità, d, di un gas è data dal rapporto tra la massa e il volume, $d = m/V$. Essendo le densità dei gas tanto basse, le si esprime di solito in g·L^{-1}. La densità dell'aria, per esempio, è 1,6 g·L^{-1} circa a



Figura 3B.9 Il cubo trasparente rappresenta il volume (circa 25 L) occupato da 1 mol di molecole del gas ideale a 25 °C e 1 bar.

Tabella 3B.2
Il volume molare di un gas ideale, V_m/(L·mol^{-1})

	Pressione	
Temperatura	1 atm	1 bar
0 °C	22,4140	22,7110
25 °C	24,4654	24,7896

A $T = 0$, $V_m = 0$.

SATP. Dato che la massa del campione è uguale alla quantità in moli moltiplicata per la massa molare, $m = nM$, e $n = PV/RT$, segue che

$$\text{densità} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V} = \frac{nM}{nV_m} = \frac{M}{V_m} = \frac{MP}{RT} \qquad (8)$$

L'Equazione 8 mostra che:

- a parità di pressione e di temperatura, la densità di un gas è tanto maggiore quanto maggiore è la massa molare;
- a temperatura costante, la densità del gas aumenta con la pressione; in questo caso la pressione può aumentare per aggiunta di altro gas o per compressione (riduzione del volume);
- innalzando la temperatura di un gas che è libero di espandersi a pressione costante, se ne aumenta il volume riducendone, di conseguenza, la densità.

L'Equazione 8 costituisce anche il punto di partenza per determinare, muovendo da misure di densità, la massa molare di un gas o di un vapore.

Riflessione Per quale ragione i palloni ad aria calda restano sospesi in aria?

ESEMPIO 3B.4 **Il calcolo della massa molare di un gas a partire dalla densità**

Molti composti utilizzati nell'industria dei profumi sono derivati da estratti vegetali. Un passaggio cruciale nell'identificazione del composto desiderato è la determinazione della sua massa molare. Il composto organico volatile geraniolo è un componente dell'essenza di rose. La densità del vapore a 260 °C e 103 Torr è 0,480 $g \cdot L^{-1}$. Qual è la massa molare del geraniolo?

PREVISIONE Essendo volatile, il composto avrà una massa molare moderatamente bassa.

STRATEGIA Si elencano i dati e si converte la temperatura in kelvin. Quindi si trasforma l'Equazione 8 nell'espressione che rende esplicita M, si sceglie il valore di R nelle unità appropriate e si sostituiscono i dati.

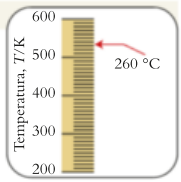
RISOLUZIONE

Si raccolgono i dati:

$d = 0{,}480\ g \cdot L^{-1}$

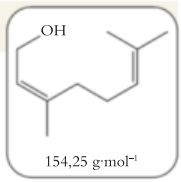
$P = 103\ \text{Torr}$

$T = (273{,}15 + 260)\ \text{K} = 533\ \text{K}$



Si trasforma $d = MP/RT$ in $M = dRT/P$ e si sostituiscono i dati, scegliendo un valore di R espresso in torr e litri:

$$M = \frac{\overbrace{0{,}480\ g \cdot L^{-1}}^{d} \times \overbrace{62{,}36\ L \cdot Torr \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}^{R} \times \overbrace{533\ K}^{T}}{\underbrace{103\ \text{Torr}}_{P}} = 155\ g \cdot mol^{-1}$$



CONCLUSIONE Il valore di 155 $g \cdot mol^{-1}$ è vicino al valore che si potrebbe calcolare dalla formula molecolare (154,25 $g \cdot mol^{-1}$, vedi l'illustrazione).

Autoesame 3B.8A La crisarobina è stata isolata dalle piante utilizzate dai guaritori Zuni per curare le malattie della pelle. A 213 °C e 64,5 Torr, un campione di vapore di crisarobina presenta densità 0,511 $g \cdot L^{-1}$. Calcolate la massa molare della crisarobina.

[*Risposta*: 240 $g \cdot mol^{-1}$]

Autoesame 3B.8B Il *Codex Ebers*, un antico papiro medico egiziano, descrive l'impiego dell'aglio come antisettico. I chimici moderni hanno accertato che l'ossido di diallilsolfuro (il composto volatile responsabile dell'odore d'aglio) è un potente agente antibatterico. A 177 °C e 200 Torr un campione di vapore del diallilsolfuro presenta densità 1,04 $g \cdot L^{-1}$. Qual è la massa molare del campione considerato?

Esercizi correlati 3B.38, 3B.39, 3B.41

Con l'espressione temperatura e pressione ambiente standard (SATP) si intende la condizione 25 °C (298,15 K) e 1 bar; con l'espressione temperatura e pressione standard (STP) si intende la condizione 0 °C (273,15 K) e 1 atm. La concentrazione molare e la densità dei gas aumentano con la compressione e diminuiscono con il riscaldamento. La densità di un gas dipende dalla sua massa molare.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

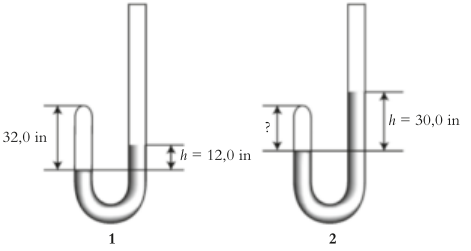
Avete imparato che la pressione di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura e alla quantità di sostanza, ma inversamente proporzionale al suo volume. Avete iniziato a vedere che il comportamento di un gas alle basse pressioni obbedisce alla legge dei gas ideali, $PV = nRT$. Avete anche imparato a calcolare il volume molare e la densità di un gas ideale applicando la legge dei gas ideali e avete visto che la densità di un gas a una data temperatura e pressione è direttamente proporzionale alla sua massa molare.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Utilizzare le leggi dei gas per calcolare *P*, *V*, *T* o *n* nelle condizioni date (Esempio 3B.1).
- ☐ **2.** Utilizzare le leggi dei gas per calcolare *P*, *V*, *T* o *n* dopo una variazione delle condizioni (Esempi 3B.2 e 3B.3).
- ☐ **3.** Utilizzare la legge dei gas ideali per calcolare il volume molare e la densità di un gas in condizioni date (Paragrafo 3B.3).

CAPITOLO 3B Esercizi

3B.1 Robert Boyle condusse il proprio esperimento misurando la pressione in pollici di mercurio (inHg). In un giorno in cui la pressione atmosferica era pari a 29,85 inHg, intrappolò un po' d'aria nell'estremità chiusa del tubo a J (**1**) e misurò la differenza in altezza del mercurio nei due bracci del tubo (*h*). Quando $h = 12{,}0$ in, l'altezza del gas intrappolato era di 32,0 in. Boyle aggiunse dell'altro mercurio, il livello si innalzò in entrambi i bracci del tubo ed egli misurò $h = 30{,}0$ in (**2**). (a) Qual era l'altezza (in pollici) dell'aria intrappolata nell'estremità chiusa del tubo (**2**)? (b) Qual era la pressione del gas espressa in inHg in (**1**) e (**2**)?



3B.2 Boyle continuò ad aggiungere mercurio nel dispositivo descritto nell'esercizio 3B.1 fino a quando l'altezza dell'aria intrappolata si ridusse a 6,85 in. Assumendo che la pressione atmosferica non fosse mutata, qual era la pressione dell'aria intrappolata in quelle condizioni (in inHg)?

3B.3 Per un campione di gas, costituito da 1,00 mol di molecole in un contenitore rigido, si sono raccolti i dati riportati nella tabella che segue. (a) Determinate il volume del campione. (b) Riportate in grafico i dati, a mano o con l'aiuto di un software. Supponete ora di aggiungere 1,00 mol di molecole di gas nello stesso volume. Tracciate il grafico corrispondente al secondo campione. (c) A quale temperatura (in kelvin) le due linee si intersecano?

Temperatura/°C	0	20	40	60	80
Pressione, *P*/atm	1,12	1,20	1,28	1,36	1,45

3B.4 Per un campione di gas, costituito da 5,00 mol di molecole in un contenitore rigido, si sono raccolti i dati riportati nella tabella che segue. (a) Determinate il volume del campione. (b) Riportate in grafico i dati, a mano o con l'aiuto di un software. Supponete ora di aggiungere 5,00 mol di molecole di gas nello stesso volume. Tracciate il grafico corrispondente al secondo campione. (c) A quale temperatura (in kelvin) le due linee si intersecano?

Temperatura/°C	0	20	40	60	80
Pressione, *P*/atm	4,48	4,80	5,14	5,46	5,80

3B.5 (a) Un pallone da 350,0 mL contiene 0,1500 mol Ar a 24 °C. Qual è la pressione del gas in kilopascal? (b) Vi si dice che 23,9 mg di trifluoruro di bromo esercitano la pressione di 10,0 Torr a 100 °C. Quale sarà il volume del recipiente (in mL)? (c) Un pallone da 100,0 L contiene diossido di zolfo a 0,77 atm e 30 °C. Qual è la massa del gas presente? (d) Un serbatoio del volume di $6{,}00 \times 10^3$ m^3 contiene metano a 129 kPa e 14 °C. Quante moli di CH_4 sono presenti?

3B.6 (a) Un pallone da 125 mL contiene argon a 1,85 atm e 86 °C. Quale quantità dell'elemento è presente (in moli)? Un pallone da 250 mL contiene 6,5 μg di O_2 a 17 °C. Qual è la pressione (in Torr)? (c) A 203 K e 20 Torr un pallone da 50,0 L contiene azoto. In quale massa (in grammi)? (d) Un campione di cripton di 0,0387 g esercita la pressione di $2{,}00 \times 10^2$ mTorr a 65 °C. Qual è il volume del recipiente (in litri)?

3B.7 (a) Utilizzando un software per l'elaborazione dei grafici, costruite e stampate il grafico della pressione in funzione della temperatura per 1,00 mol di molecole gassose, riportando le curve per volumi che variano da 0,01 L a 0,05 L con incrementi di 0,01 L da $T = 0$ a $T = 400$ K. (b) Qual è l'espressione per la pendenza di ciascuna retta? (c) Qual è l'intercetta di ciascuna retta? Riportate le risposte con due cifre decimali.

3B.8 (a) Utilizzando un software per l'elaborazione dei grafici, costruite e stampate il grafico del volume in funzione della temperatura per 1,00 mol di molecole gassose, riportando le curve per pressioni che variano da 11 000 atm a 15 000 atm con incrementi di 1000 atm da $T = 0$ a $T = 400$ K. (b) Qual è l'espressione per la pendenza di ciascuna retta? (c) Qual è l'intercetta di ciascuna retta? Riportate le risposte con due cifre decimali.

3B.9 Determinate la pressione finale quando (a) 7,50 mL di cripton a $2{,}00 \times 10^5$ kPa vengono trasferiti in un recipiente di volume 1,0 L; (b) 54,2 cm^3 di O_2 a 643 Torr vengono compressi a 7,8 cm^3. Supponete che la temperatura sia costante.

3B.10 (a) Supponete che 5,00 L di metano alla pressione di 620 Torr vengano trasferiti in un recipiente di 2,50 L. Quale sarà la pressione finale del metano, posto che il cambiamento sia avvenuto a temperatura costante? (b) Si comprime un gas organico fluorurato in un cilindro dal volume iniziale di 654 mL a 152 Pa fino a 218 mL alla stessa temperatura. Quale sarà la pressione finale?

3B.11 Un pallone pieno di elio ha un volume di 12,4 L quando la pressione è 0,885 atm e la temperatura è di 22 °C. Il palloncino viene poi raffreddato a pressione costante fino alla temperatura di –18 °C. Qual è il volume del palloncino in queste nuove condizioni?

3B.12 Un chimico prepara un campione di bromuro di idrogeno e trova che esso occupa 500 mL a 45 °C e 120 Torr. Quale volume occuperebbe a 0 °C alla stessa pressione?

3B.13 Un chimico prepara in un recipiente espandibile 0,100 mol Ne(g) a una certa pressione e temperatura. Si aggiungono al recipiente altre 0,010 mol Ne(g). In quale misura va modificato il volume per mantenere uguali temperatura e pressione?

3B.14 Un chimico prepara un campione di 0,0120 mol di He(g) a una certa pressione, temperatura e volume, poi aggiunge altre 0,0240 mol He(g). Come va modificata la temperatura per mantenere costanti la pressione e il volume?

3B.15 Un campione di metano gassoso, CH_4, è stato scaldato lentamente alla pressione costante di 0,90 bar. Il volume del gas è stato misurato a temperature differenti e si è costruito il grafico del volume in funzione della temperatura. La pendenza della linea è di $2{,}88 \times 10^{-4}$ L·K^{-1}. Qual era la massa del campione?

3B.16 Un campione di butano gassoso, C_4H_{10}, è stato scaldato lentamente alla pressione costante di 0,80 bar. Il volume del gas è stato misurato a temperature differenti e si è costruito il grafico del volume in funzione della temperatura. La pendenza della linea è di 0,0208 L·K^{-1}. Qual era la massa del campione?

3B.17 Un campione di xenon di volume pari a 35,5 mL esercita a −45 °C la pressione di 0,255 atm. (a) Quale volume occupa lo stesso campione a 1,00 atm e 298 K? (b) Quale pressione eserciterebbe se lo si trasferisse in un pallone di 12,0 mL di volume a 20 °C? (c) Calcolate la temperatura necessaria affinché lo xenon eserciti nel pallone la pressione di $5{,}00 \times 10^2$ Torr.

3B.18 Vengono espirati 332 cm^3 di aria dai polmoni dentro una macchina che misura la capacità polmonare. Posto che l'aria sia stata espirata alla pressione di 1,08 atm a 37 °C, mentre la macchina si trova in condizioni ambientali di 0,964 atm e 25 °C, quale volume di aria avrà misurato la macchina?

3B.19 Qual è il volume molare di un gas ideale alla pressione di 1,00 atm e (a) a 500 °C; (b) al normale punto di ebollizione dell'azoto (−196 °C)?

3B.20 Qual è il volume molare di un gas ideale a 1,00 atm e (a) a 212 °C; (b) al punto di sublimazione del ghiaccio secco (−78,5 °C)?

3B.21 Un campione di aria originariamente a −20 °C e 759 Torr e avente volume di 1,00 L si riscalda a 235 °C. Successivamente si eleva la pressione a 765 Torr e, ancora dopo, si riscalda a 1250 °C, facendo però diminuire la pressione a 252 Torr. Quale sarà il volume finale del campione d'aria?

3B.22 Un apparecchio di carbonatazione dell'acqua per uso domestico utilizza bombole di acciaio piene di diossido di carbonio, ciascuna del volume di 250 mL e del peso di 1,04 kg a pieno e 0,74 kg a vuoto. (a) Qual è la pressione del gas (in bar) in una bombola piena a 20 °C? (b) Qual è la pressione del gas quando la bombola pesa 0,87 kg?

3B.23 L'effetto dell'alta pressione sugli organismi, compreso l'uomo, è oggetto di studio al fine di conoscere meglio i problemi dell'immersione subacquea e dell'anestesia. Un campione di aria occupava 1,00 L a 25 °C e 1,00 atm. Quale pressione (in atm) occorre per comprimerlo a 239 cm^3 alla temperatura suddetta?

3B.24 A quale temperatura è necessario raffreddare un campione di elio partendo da 115,0 °C, per ridurne il volume da 7,20 L a 0,325 L a pressione costante?

3B.25 L'«aria» nella tuta spaziale degli astronauti è costituita da ossigeno praticamente puro alla pressione di 0,30 bar. Due bombole sulla tuta spaziale hanno ciascuna un volume di 3980 cm^3 e una pressione iniziale di 5860 kPa. Assumendo che la temperatura di una bombola sia pari a 16 °C, qual è la massa di ossigeno presente nelle due bombole?

3.26 Un venditore di palloni ha una bombola di elio da 18,0 L a 25 °C sotto pressione a 170 atm. Quanti palloni da 2,40 L ciascuno può gonfiare a 1,0 atm e a 25 °C con l'elio della bombola?

3B.27 Il monossido di azoto, NO(g), si è rivelato un neurotrasmettitore. Per studiarne gli effetti se ne è raccolto un campione in un recipiente del volume di 250,0 mL. A 19,5 °C la pressione nel recipiente risultava 24,5 kPa. Quale quantità (in moli) se ne era raccolta?

3B.28 Le eruzioni vulcaniche possono essere una fonte significativa di inquinamento dell'aria. Il vulcano Kilauea nelle Hawaii emette in genere 200-300 t (1 t = 10^3 kg) di diossido di zolfo (SO_2) ogni giorno. Un giorno il vulcano ha emesso 248 t di SO_2. Se il gas è stato eruttato alla temperatura di 800 °C e alla pressione di 1 atm, quale volume di SO_2 è stato emesso quel giorno?

3B.29 Al livello del mare, quando la pressione era di 104 kPa e la temperatura di 21,1 °C, una certa massa di aria occupava 2,0 m^3. A quale volume si sarà dilatata salendo a una

quota in cui la pressione e la temperatura sono (a) 52 kPa, −5,0 °C; (b) 880 Pa, −52,0 °C?

3B.30 Liberato a livello del mare a 20 °C, un pallone meteorologico ha un raggio di 1,0 m. Esso si è dilatato fino ad avere un raggio di 3,0 m una volta raggiunta l'altitudine massima, dove si registrava una temperatura di −20 °C. Qual era la pressione corrispondente all'interno del pallone?

3B.31 Senza eseguire calcoli, ordinate i gas seguenti secondo densità crescente: N_2H_4, N_2, NH_3. Temperatura e pressione sono le stesse per tutti e tre i campioni.

3B.32 Senza eseguire calcoli, ordinate i gas seguenti secondo densità crescente: NO, NO_2, N_2O. Temperatura e pressione sono le stesse per tutti e tre i campioni.

3B.33 Un campione di 2,00 mg di argon è racchiuso in una fiala di 0,0500 L a 20 °C; 2,00 mg di cripton sono racchiusi in un'altra fiala con lo stesso volume. Quale deve essere la temperatura del cripton, affinché tale gas abbia la stessa pressione dell'argon?

3B.34 Quale massa di ammoniaca eserciterebbe la stessa pressione di 12 mg di solfuro di idrogeno, H_2S, nel medesimo recipiente e nelle medesime condizioni?

3B.35 Qual è la densità (in $g \cdot L^{-1}$) del vapore di cloroformio, $CHCl_3$, a (a) $2{,}00 \times 10^2$ Torr e 298 K; (b) 100 °C e 1,00 atm?

3B.36 Qual è la densità (in $g \cdot L^{-1}$) dell'ammoniaca a (a) 1,00 atm e 298 K; (b) 32,0 °C e 0,865 atm?

3B.37 Un fluorometano gassoso presenta a 2,81 atm e 300 K la densità di 8,0 $g \cdot L^{-1}$. (a) Qual è la massa molare di questo composto? (b) Qual è la formula del composto, posto che sia costituito esclusivamente da C, H e F? (c) Qual è la densità del gas a 1,00 atm e 298 K?

3B.38 A 420 K e alla pressione di 727 Torr la densità di un composto gassoso del fosforo è 0,943 $g \cdot L^{-1}$. (a) Qual è la sua massa molare? (b) Se il composto rimane gassoso, quale sarà la sua densità a 1,00 atm e 298 K?

3B.39 Un composto utilizzato per fabbricare il Saran ha la composizione in massa 24,7% C, 2,1% H e 73,2% Cl. Racchiudendone 3,557 g (allo stato gassoso) in un recipiente da 755 mL a 0 °C si registra la pressione di 1,10 atm. Qual è la formula molecolare del composto?

3B.40 L'analisi di un idrocarburo ha fornito la composizione in massa 85,7% C, 14,3% H. Racchiudendone 1,77 g in un pallone da 1,500 L a 17 °C la pressione è risultata di 508 Torr. Qual è la formula molecolare dell'idrocarburo?

3B.41 La densità di un composto gassoso è risultata 0,943 $g \cdot L^{-1}$ a 298 K e 53,1 kPa. Qual è la massa molare del composto?

3B.42 A 280,0 °C si sono introdotti 115 mg di eugenolo (il composto responsabile dell'odore dei garofani) in un recipiente sotto vuoto del volume di 500,0 mL. In queste condizioni la sostanza esercitava la pressione di 48,3 Torr. All'analisi per combustione 18,8 mg di eugenolo hanno fornito 50,0 mg di diossido di carbonio e 12,4 mg di acqua. Qual è la formula molecolare dell'eugenolo?

CAPITOLO **3C**

Miscugli gassosi e reazioni tra gas

In che modo le proprietà fisiche di un gas sono descritte quantitativamente?

In che modo la descrizione dei gas cambia quando essi sono presenti in un miscuglio, o partecipano a una reazione?

Capitolo 3B Le leggi dei gas → **Capitolo 3C** Miscugli gassosi e reazioni tra gas

Perché dobbiamo conoscere queste cose? I chimici si interessano spesso alle miscele di gas e alle reazioni che consumano o producono gas. La legge dei gas ideali fornisce un criterio per determinare quantitativamente i gas prodotti e consumati in una reazione.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo è utilizzata la legge dei gas ideali (Capitolo 3B). Questo capitolo estende ai gas i calcoli stechiometrici sulle reazioni (*Fondamenti* L e M).

In molte reazioni chimiche un gas è un reagente o un prodotto. Se conosciamo la legge dal gas ideale, ci è possibile controllare la quantità di gas prodotto o consumato in una reazione monitorando la sua temperatura, la sua pressione e il suo volume. Questi calcoli possono essere impiegati indipendentemente dal fatto che il gas in esame sia l'unico che riempie il contenitore, o sia presente come componente di un miscuglio.

3C.1 I miscugli gassosi

Molti dei gas nei quali ci imbattiamo, in chimica come nella vita quotidiana, sono costituiti in realtà da miscugli di sostanze diverse. L'atmosfera, per esempio, è una miscela di azoto, ossigeno, argon, diossido di carbonio e molti altri gas (**Tabella 3C.1**). Molti anestetici allo stato gassoso sono miscele a composizione accuratamente controllata. È quindi necessario estendere il nostro modello del gas ideale fino a comprendere i miscugli gassosi.

A bassa pressione, i gas rispondono tutti allo stesso modo al cambiamento della pressione, del volume e della temperatura, per cui, ai fini del tipo di calcoli che eseguiremo in questo capitolo, non ha rilevanza se le molecole del campione considerato siano uguali o no. *Un miscuglio di gas che non reagiscono tra loro si comporta come un unico gas puro.*

Si tratta del medesimo Dalton del quale, in *Fondamenti* B, si è descritto il contributo alla teoria atomica.

John Dalton fu il primo a dimostrare come si deve calcolare la pressione di una miscela di gas. Per comprendere il suo modo di ragionare, immaginiamo di immettere in un recipiente una certa quantità di ossigeno, rilevando alla fine una pressione di 0,60 atm. Ora svuotiamo completamente il recipiente e vi introduciamo, alla stessa temperatura, tanto azoto da stabilirvi la pressione di 0,40 atm. Quale sarebbe la pressione, si chiese Dalton, se quelle quantità dei due gas fossero simultaneamente presenti nello stesso recipiente? Sulla base di alcuni esperimenti, in verità abbastanza grossolani, egli giunse alla conclusione che la pressione totale sarebbe di 1,00 atm: la somma delle singole pressioni.

Dalton riassunse le proprie osservazioni in termini di **pressione parziale** di ciascun gas, cioè la pressione che il gas considerato avrebbe esercitato occupando il recipiente da solo. Nel nostro esempio le pressioni parziali dell'ossigeno e dell'azoto nella miscela erano rispettivamente 0,60 e 0,40 atm, perché tali erano i valori della pressione che ciascun gas aveva esercitato occupando il re-

Tabella 3C.1
La composizione dell'aria secca a livello del mare

Costituente	Massa molare,* M/(g·mol^{-1})	Composizione percentuale in massa
N_2	28,02	75,52
O_2	32,00	23,14
Ar	39,95	1,29
CO_2	44,01	0,05

* La massa molare media delle molecole dell'aria secca è 28,97 g·mol^{-1}. La percentuale di vapor d'acqua nell'aria ordinaria varia con l'umidità.

cipiente da solo. Il comportamento delle miscele gassose fu descritto da Dalton tramite la sua **legge delle pressioni parziali**:

> la pressione totale delle miscele gassose è data dalla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti.

Indicando le pressioni parziali dei gas A, B, … con P_A, P_B, … e la pressione totale con P, la legge di Dalton può essere formulata

$$P = P_A + P_B + \ldots \qquad (1)$$

La legge è illustrata dalla Figura 3C.1, e vale esattamente solo per gas che si comportino in modo ideale, ma costituisce una buona approssimazione, in condizioni ordinarie (temperatura e pressione ambiente), per quasi tutti i gas.

La legge di Dalton è coerente con la nostra rappresentazione dei gas, illustrata nel Capitolo 3A, alla quale aggiunge qualche informazione. La pressione totale del gas è dovuta al bombardamento delle molecole contro le pareti del contenitore (Capitolo 3A), bombardamento effettuato indistintamente da tutte le molecole dei gas presenti. Le molecole di A colpiscono le pareti, e lo stesso fanno le molecole di B; se ciascun urto è indipendente dall'altro, la pressione totale risultante è la somma delle due pressioni individuali, come afferma la legge di Dalton.

Ci serviamo delle pressioni parziali per descrivere la composizione dei gas umidi. Per esempio, la pressione totale dell'aria umida nei nostri polmoni è

$$P = P_{\text{aria secca}} + P_{\text{vapor d'acqua}}$$

In un recipiente chiuso, del quale il polmone è una buona approssimazione, l'acqua vaporizza fino a quando la sua pressione parziale ha raggiunto un certo valore, che è chiamato «pressione di vapore». Alla normale temperatura corporea la pressione di vapore dell'acqua è 47 Torr, per cui la pressione parziale dell'aria nei polmoni in quanto tale è

$$P_{\text{aria secca}} = P - P_{\text{vapor d'acqua}} = P - 47\ \text{Torr}$$

In una giornata normale la pressione totale a livello del mare è 760 Torr, per cui la pressione dentro i polmoni dovuta a tutti i gas eccettuato il vapor d'acqua è 760 Torr − 47 Torr = 713 Torr.

Riflessione Nelle stesse condizioni, l'aria umida è più o meno densa dell'aria secca?

Autoesame 3C.1A Un campione raccolto su acqua a 24 °C e 745 Torr si è saturato di vapor d'acqua. Alla temperatura indicata la pressione di vapore dell'acqua ammonta a 24,38 Torr. Quale sarà la pressione parziale dell'ossigeno?

[*Risposta*: 721 Torr]

Autoesame 3C.1B Alcuni studenti che hanno raccolto i gas idrogeno e ossigeno prodotti dall'elettrolisi dell'acqua non hanno separato i due gas. Posto che la pressione totale della miscela anidra sia 720 Torr, quale sarà la pressione parziale di ciascun gas? *Suggerimento*: pensate alle quantità relative di ciascun gas prodotto.

Il modo più agevole di esprimere la relazione tra la pressione totale di una miscela e le pressioni parziali dei componenti è di introdurre la **frazione molare**, x, di ciascun componente A, B,…, vale a dire il rapporto tra il numero di moli del componente in oggetto e il numero totale di moli del campione. Se le quantità di molecole gassose presenti sono n_A, n_B, e così via, la frazione molare di A sarà

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B + \cdots} \qquad (2)$$

e analogamente si esprimeranno le frazioni molari degli altri componenti. Questa espressione serve a calcolare la frazione molare dei singoli componenti della miscela. In un miscuglio binario (a due componenti) di gas A e B

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1 \qquad (3)$$

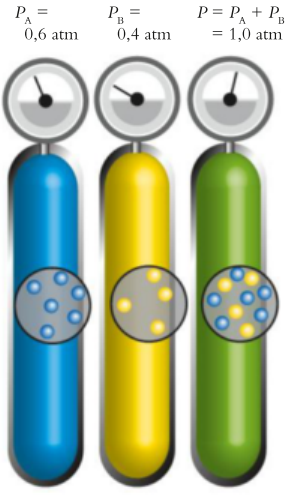
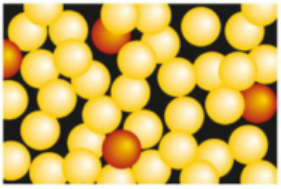
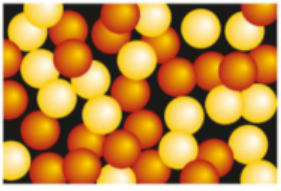


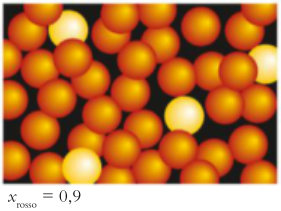
Figura 3C.1 Rappresentazione dell'esperimento di Dalton su una miscela di gas. Secondo la legge di Dalton la pressione totale, P, di una miscela gassosa vale la somma delle pressioni parziali P_A e P_B dei gas A e B. Ciascuna pressione parziale coincide con la pressione che il gas corrispondente eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente (a parità di temperatura).



$x_{rosso} = 0,1$



$x_{rosso} = 0,5$



$x_{rosso} = 0,9$

Figura 3C.2 La frazione molare, x, indica la frazione di molecole di una particolare specie in una miscela di due o più tipi di molecole. Nell'illustrazione, sotto ciascuna miscela è riportata la frazione molare di molecole A, colorate in rosso; le molecole B sono state rappresentate in giallo. La miscela può essere solida, liquida o gassosa.

Quando $x_A = 1$ la miscela sarà in realtà costituita soltanto da A puro e, analogamente, quando $x_B = 1$ essa sarà costituita soltanto da B puro. Quando $x_A = x_B = 0,50$, la metà delle molecole sarà di A, l'altra metà di B (**Figura 3C.2**). Queste definizioni, insieme alla legge dei gas ideali, possono essere impiegate per esprimere la pressione parziale di un gas in termini della sua frazione molare in una miscela.

COME SI FA?

Per trovare la relazione tra la pressione parziale del gas e la sua frazione molare esprimiamo innanzitutto la pressione parziale, P_A, del gas A in termini dell'ammontare delle molecole di A presenti, n_A, del volume, V, occupato dal miscuglio, e della temperatura, T:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Poiché $n_A = nx_A$ (dove n è il numero totale delle molecole presenti nel miscuglio) e $P = nRT/V$,

$$P_A = \frac{nx_A RT}{V} = x_A \frac{nRT}{V} = x_A P$$

La relazione che abbiamo dedotto per la pressione parziale del gas A è

$$P_A = x_A P \qquad (4)$$

dove P è la pressione totale e x_A la frazione molare del componente A nel miscuglio.

Un aspetto importante, anche se sottile, è il fatto che, mentre Dalton definì la pressione parziale come la pressione che il gas avrebbe occupato se fosse stato posto da solo nel recipiente, l'approccio moderno è di utilizzare l'Equazione 4 come definizione della pressione parziale non solo per i gas ideali *ma anche* per quelli reali. Pertanto anche l'Equazione 1 risulta vera per tutti i gas, sia ideali sia reali. Per esempio, per una miscela binaria di qualsiasi tipo di gas, vale la relazione:

$$P_A + P_B = x_A P + x_B P = (x_A + x_B)P = P$$

Tuttavia, secondo questo approccio moderno, le pressioni parziali calcolate mediante l'Equazione 4 possono essere interpretate come le pressioni che ciascun gas esercita quando è da solo nel contenitore soltanto nel caso in cui i gas siano ideali.

ESEMPIO 3C.1 **Il calcolo delle pressioni parziali**

L'aria costituisce una sorgente di reagenti per numerosi processi chimici, come la sintesi di ammoniaca. La quantità di aria necessaria in tali applicazioni si stabilisce conoscendo la pressione parziale dei componenti. Un certo campione di aria secca di massa totale 1,00 g è costituito quasi per intero da 0,76 g di azoto e 0,24 g di ossigeno. Calcolate la pressione parziale dei due gas posto che la pressione totale sia di 0,87 atm.

PREVISIONE Le masse molari di N_2 e O_2 sono molto simili, per cui dovremmo attenderci che le quantità dei due gas siano approssimativamente nel rapporto delle rispettive masse presenti, che è dato da 0,76:0,24. Le pressioni parziali dovrebbero essere nello stesso rapporto, vale a dire 3:1.

STRATEGIA Per applicare l'Equazione 4 occorrono la pressione totale (data) e la frazione molare di ciascun componente. Il primo passo sarà dunque quello di calcolare il numero di moli di ciascun gas presente e il numero di moli totale (la somma delle singole quantità). Poi si calcoleranno le frazioni molari dall'Equazione 2. Per ricavare le pressioni parziali dei singoli gas si moltiplica la pressione totale per la frazione molare di ciascun gas nella miscela (Equazione 4).

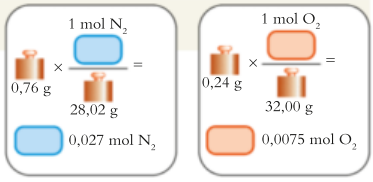
Quali ipotesi dovete fare? Non c'è bisogno di assumere che questi gas siano ideali perché le Equazioni 4 e 1 sono valide per qualsiasi tipo di gas.

RISOLUZIONE

Dalle masse molari di N_2 e O_2 si ricavano le quantità (in moli) dei singoli gas presenti.

$$n_{N_2} = \frac{0{,}76\ \text{g}}{28{,}02\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{0{,}76}{28{,}02}\ \text{mol} = 0{,}027\ldots\ \text{mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0{,}24\ \text{g}}{32{,}00\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{0{,}24}{32{,}00}\ \text{mol} = 0{,}0075\ldots\ \text{mol}$$



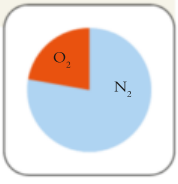
Si trova la quantità totale delle molecole gassose da $n_{totale} = n_A + n_B$.

$$n_{N_2} + n_{O_2} = 0{,}027\ldots + 0{,}0075\ldots\ \text{mol} = 0{,}035\ldots\ \text{mol}$$

Si calcolano le frazioni molari da $x_A = n_a/n_{totale}$:

$$x_{N_2} = \frac{\overbrace{0{,}027\ldots}^{n_{N_2}}}{\underbrace{0{,}035\ldots}_{n_{N_2}+n_{O_2}}} = 0{,}78\ldots$$

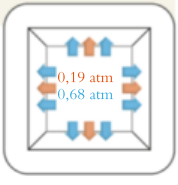
$$x_{O_2} = \frac{0{,}0075\ldots}{\underbrace{0{,}035\ldots}_{n_{N_2}+n_{O_2}}} = 0{,}22\ldots$$



Si moltiplica ciascuna frazione molare per la pressione totale, $P_A = x_A P$:

$$P_{N_2} = 0{,}78\ldots \times (0{,}87\ \text{atm}) = 0{,}68\ \text{atm}$$

$$P_{O_2} = 0{,}22\ldots \times (0{,}87\ \text{atm}) = 0{,}19\ \text{atm}$$



CONCLUSIONE Come previsto, P_{N_2} è circa tre volte P_{O_2}. Per verificare la risposta si calcola la pressione totale, cioè la somma 0,68 + 0,19 atm = 0,87 atm, come effettivamente era.

Autoesame 3C.2A Un lattante affetto da un grave disturbo bronchiale è in crisi respiratoria, e l'anestesista gli somministra l'heliox, una miscela di elio e di ossigeno contenente il 92,3% in massa di O_2. Quale sarà la pressione parziale dell'ossigeno che riceve il piccolo, posto che la pressione atmosferica sia di 730 Torr?

[*Risposta*: $4{,}4 \times 10^2$ Torr]

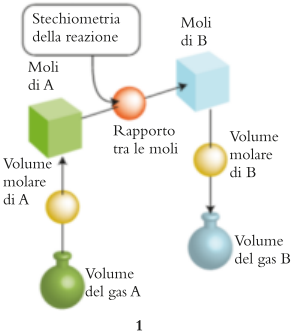
Autoesame 3C.2B Un gruppo di subacquei che esplora un relitto marino e desidera evitare la narcosi causata dalla respirazione dell'azoto ad alta pressione, sceglie una miscela di neon e ossigeno contenente 141,2 g di ossigeno e 335,0 g di neon. La pressione nelle bombole è di 50,0 atm. Quale sarà la pressione parziale dell'ossigeno nelle bombole?

Esercizi correlati 3C.2-3C.4, 3C.7, 3C.8

La pressione parziale di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse il recipiente da solo; la pressione totale di una miscela di gas è data dalla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti; la pressione parziale di un gas è correlata con la pressione totale tramite la sua frazione molare: $P_A = x_A P$.

3C.2 La stechiometria delle reazioni tra gas

Supponete di aver bisogno di conoscere il volume del diossido di carbonio prodotto dalla combustione di un combustibile oppure il volume di ossigeno necessario per reagire con una data massa di emoglobina negli eritrociti del nostro circolo sanguigno. Per affrontare questo genere di problemi si deve combinare il calcolo da mole a mole del tipo illustrato in *Fondamenti* L ed M con la conversione delle moli di molecole di gas nel volume occupato. Il diagramma (**1**) estende la strategia stechiometrica introdotta in *Fondamenti* L per includere il volume di un gas.



1

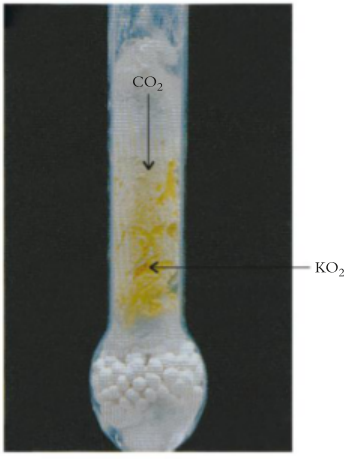


Figura 3C.3 Facendo passare diossido di carbonio sul superossido di potassio (il solido giallo), la reazione dà origine a carbonato di potassio (il solido bianco che riveste le pareti del tubo) e ossigeno gassoso. La reazione serve a eliminare il diossido di carbonio dall'aria nei sistemi chiusi nei quali si respira. (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)

ESEMPIO 3C.2 **Il calcolo della massa di reagente necessaria per reagire con un determinato volume di gas**

Il diossido di carbonio generato dall'equipaggio nell'atmosfera artificiale di un sottomarino o di una navetta spaziale deve essere eliminato, recuperando l'ossigeno. I progettisti dei sommergibili hanno studiato l'impiego del superossido di potassio, KO_2, come purificante dell'aria, perché tale composto reagisce con il diossido di carbonio liberando ossigeno (Figura 3C.3):

$$4\ KO_2(s) + 2\ CO_2(g) \rightarrow 2\ K_2CO_3(s) + 3\ O_2(g)$$

Si calcoli la massa di KO_2 necessaria a reagire con 50 L di diossido di carbonio a 25 °C e 1,0 atm.

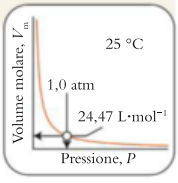
PREVISIONE Un volume di 50 L nelle condizioni standard corrisponde a circa 2 mol di CO_2, per le quali, in base alla stechiometria dell'equazione, sarebbero necessarie circa 4 mol KO_2. Poiché la massa molare di KO_2 è circa 70 g·mol^{-1}, possiamo sospettare che la risposta sia un valore prossimo a 280 g.

STRATEGIA Passiamo dal volume dato di gas alla quantità di molecole di CO_2 (tramite il volume molare), poi alla quantità di KO_2 espressa in unità formula (tramite il rapporto molare) e infine alla massa di KO_2 (tramite la corrispondente massa molare). Se non si dispone del volume molare alle condizioni indicate si farà uso della legge dei gas ideali ($n = PV/RT$) per calcolare la quantità di molecole gassose.

RISOLUZIONE

Si trova il volume molare nelle condizioni indicate ricorrendo al calcolo o a una tabella.

La Tabella 3B.2 riporta $V_m = 24{,}47$ L·mol^{-1} (approssimato a due cifre decimali) in queste condizioni.



Si trova la relazione stechiometrica tra CO_2 e KO_2 dall'equazione chimica bilanciata.

$$2\ \text{mol}\ CO_2 \mathrel{\widehat{=}} 4\ \text{mol}\ KO_2 \quad \text{ossia} \quad 1\ \text{mol}\ CO_2 \mathrel{\widehat{=}} 2\ \text{mol}\ KO_2$$

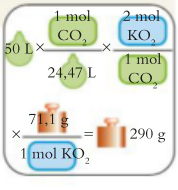
Si trova la massa molare di KO_2 (*Fondamenti* E).

$$39{,}10 + 2(16{,}00) = 71{,}10\ \text{g·mol}^{-1}$$

Si converte il volume di CO_2 nella massa di KO_2.

$$\text{Massa di } KO_2 = 50\ \text{L} \times \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{24{,}47\ \text{L}} \times \frac{2\ \text{mol}\ KO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} \times \frac{71{,}10\ \text{g}}{1\ \text{mol}\ KO_2}$$

$$= 2{,}9 \times 10^2\ \text{g}$$



CONCLUSIONE La risposta, 290 g, è vicina al valore previsto di 280 g.

Autoesame 3C.3A Calcolate il volume di diossido di carbonio, riferito a 25 °C e 1,0 atm, del quale necessitano le piante per produrre 1,00 g di glucosio, $C_6H_{12}O_6$, mediante fotosintesi basata sulla reazione $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$.

[*Risposta*: 0,81 L]

Autoesame 3C.3B La reazione con la quale H_2 e O_2 gassosi generano H_2O liquida è sfruttata nelle pile a combustibile delle navette spaziali per ottenere l'elettricità. Quale massa di acqua si produce se reagiscono 100,0 L di ossigeno mantenuti a 25 °C e 1,00 atm?

Esercizi correlati 3C.9-3C.14

Quando, nel reagire, liquidi e solidi formano un gas, si può verificare un notevole aumento di volume. In condizioni ordinarie (temperatura e pressione ambiente) il volume molare dei gas si avvicina ai 25 $L \cdot mol^{-1}$, laddove il volume molare dell'acqua liquida, per esempio, è di soli 18 $mL \cdot mol^{-1}$ a 25 °C. In altre parole 1 mol di molecole gassose occupa a 25 °C e a 1 atm un volume circa 1000 volte quello occupato da 1 mol di un liquido o di un solido tipici.

L'aumento di volume causato dalla formazione di prodotti gassosi è anche maggiore se da ciascuna molecola reagente traggono origine più molecole di gas, come avviene, per fare un esempio, quando un combustibile solido brucia fornendo CO e CO_2 (**Figura 3C.4**). L'azide di piombo, $Pb(N_3)_2(s)$, un composto impiegato come detonatore per esplosivi, all'atto della percussione libera un grande volume di azoto:

$$Pb(N_3)_2(s) \rightarrow Pb(s) + 3\ N_2(g)$$

Un'esplosione dello stesso genere, basata sull'impiego dell'azide di sodio, NaN_3, è sfruttata per azionare gli airbag delle automobili (**Figura 3C.5**), dove la liberazione esplosiva di azoto viene innescata elettricamente quando il veicolo frena bruscamente a causa di un urto.

Per convertire la quantità di un reagente o di un prodotto in volume di gas ci si basa sul volume molare (alla temperatura e alla pressione indicate).

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che ciascun gas ideale in una miscela ha una pressione parziale uguale alla pressione che eserciterebbe se fosse l'unico gas presente nel recipiente. Avete visto, inoltre, in che modo impiegare il volume molare di un gas come indice della sua quantità nei calcoli stechiometrici, e per prevedere il volume di gas consumato o prodotto in una reazione.



Figura 3C.4 Esplosione causata dall'infiammarsi della polvere di carbone. La tremenda espansione del volume, dovuta alla formazione di un numero enorme di molecole di gas, crea un'onda d'urto. (© RIA Novosti/The Image Works.)



Figura 3C.5 La veloce decomposizione dell'azide di sodio, NaN_3, causa la formazione di un grande volume di azoto gassoso. Nell'airbag mostrato nella foto la reazione viene innescata elettricamente. (Benelux Press BV/Science Source.)

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Esprimere la composizione di una miscela in termini di frazioni molari dei componenti (Paragrafo 3C.1).
- ☐ **2.** Calcolare la pressione parziale dei gas in miscela e la pressione totale della miscela (Esempio 3C.1).
- ☐ **3.** Calcolare la massa o il volume di reagente necessario per reagire con un determinato volume di gas (Esempio 3C.2).

CAPITOLO 3C Esercizi

3C.1 Un campione gassoso di cloruro di idrogeno, HCl, viene raccolto mediante gorgogliamento in benzene liquido all'interno di un contenitore. Assumete che l'illustrazione molecolare a sfere mostri un campione rappresentativo della miscela di HCl e del vapore di benzene (● rappresenta una molecola di HCl mentre ○ rappresenta una molecola di benzene). (a) In base alla figura, stabilite le frazioni molari di HCl e del vapore di benzene nella miscela gassosa all'interno del cilindro. (b) Quali sono le pressioni parziali di HCl e del benzene nel contenitore quando la pressione totale è pari a 0,80 atm?



3C.2 Un campione di sodio metallico viene aggiunto in un pallone di acqua in un giorno in cui la pressione atmosferica è pari a 757,5 Torr. Il sodio reagisce completamente con l'acqua formando 137,0 mL di idrogeno gassoso e vapore acqueo a 24 °C, temperatura alla quale la pressione di vapore dell'acqua è 22,38 Torr. (a) Qual è la pressione parziale dell'idrogeno nel recipiente di raccolta? (b) Scrivete un'equazione bilanciata per la reazione del sodio con l'acqua. (c) Qual è la massa del sodio metallico che ha reagito?

3C.3 Un recipiente di volume 22,4 L contiene 2,0 mol $H_2(g)$ e 1,0 mol $N_2(g)$ a 273,15 K. Calcolate (a) le pressioni parziali dei due gas; (b) la pressione totale.

3C.4 Una miscela gassosa, impiegata per simulare l'atmosfera di un altro pianeta, è costituita da 376 mg di metano, 154 mg di argon, e 252 mg di azoto. La pressione parziale dell'azoto a 300 K è 21,3 kPa. Calcolate (a) la pressione totale della miscela e (b) il volume del campione.

3C.5 Un pallone da 1,00 L contiene azoto gassoso alla temperatura di 15 °C e alla pressione di 0,50 bar. Si aggiungono al pallone 0,10 mol di $O_2(g)$ e si mescolano i due gas. Poi si rimuove il tappo per consentire la fuoriuscita di 0,020 mol di molecole. Qual è la pressione parziale dell'ossigeno nella miscela finale?

3C.6 Un'apparecchiatura è costituita da un pallone di 4,0 L contenente azoto a 25 °C e 803 kPa, collegato tramite una valvola a un pallone di 10,0 L contenente argon a 25 °C e 47,2 kPa. Si apre la valvola lasciando mescolare i due gas. (a) Quale sarà la pressione parziale di ciascun gas dopo il mescolamento? (b) Qual è la pressione totale della miscela?

3C.7 Nel corso dell'elettrolisi dell'acqua si è raccolto l'idrogeno su acqua a un elettrodo a 20 °C, con una pressione esterna di 756,7 Torr. A questa temperatura la pressione parziale del vapor d'acqua è 17,54 Torr. Il volume del gas raccolto è risultato 0,220 L. (a) Qual è la pressione parziale dell'idrogeno? (b) L'altro prodotto dell'elettrolisi è l'ossigeno. Formulate l'equazione bilanciata della reazione di elettrolisi dell'acqua in H_2 e O_2. (c) Quale massa di ossigeno è stata contemporaneamente prodotta?

3C.8 La decomposizione termica del nitrato di ammonio ha fornito ossido di diazoto, N_2O, che è stato raccolto su acqua. Il gas umido occupava 126 mL a 21 °C, con una pressione atmosferica di 755 Torr. Quale volume occuperebbe la medesima quantità di ossido di diazoto *anidro* se lo si fosse raccolto a 755 Torr e 21 °C? A tale temperatura la pressione parziale del vapor d'acqua a 21 °C è 18,65 Torr.

3C.9 Il processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca è uno dei più importanti processi industriali per l'uomo. Lo si applica ampiamente alla produzione dei fertilizzanti, nonché dei polimeri e di altri materiali. (a) Quale volume di idrogeno occorre fornire a 15,00 atm e 350 °C per produrre una tonnellata (= 1000 kg) di NH_3? (b) Quale volume di idrogeno occorrerebbe nella parte (a) se lo si fornisse a 376 atm e a 250 °C?

3C.10 La nitroglicerina è un liquido sensibile all'urto che detona tramite la reazione

$$4\ C_3H_5(NO_3)_3(l) \longrightarrow 6\ N_2(g) + 10\ H_2O(g) + 12\ CO_2(g) + O_2(g)$$

Si calcoli il volume dei gas prodotti a 88,5 kPa e 175 °C in seguito alla detonazione di 454 g di nitroglicerina.

3C.11 Quali condizioni di partenza produrrebbero il maggior volume di diossido di carbonio per combustione di $CH_4(g)$ in eccesso di ossigeno (si producono appunto diossido di carbonio e acqua)? (a) 2,00 L di $CH_4(g)$; (b) 2,00 g di $CH_4(g)$. Giustificate la risposta. Il sistema viene mantenuto alla temperatura di 75 °C e alla pressione di 1,00 atm.

3C.12 Quali condizioni di partenza produrrebbero il maggior volume di diossido di carbonio per combustione di $C_2H_4(g)$ in eccesso di ossigeno (si producono appunto diossido di carbonio e acqua)? (a) 1,00 L di $C_2H_4(g)$; (b) 1,20 g di $C_2H_4(g)$. Giustificate la risposta. Il sistema viene mantenuto alla temperatura di 45 °C e alla pressione di 2,00 atm.

3C.13 I composti tra alogeni possono essere preparati per reazione diretta degli elementi. Per ciascuna delle seguen-

ti sintesi, eseguite a 298 K e 1,00 atm, indicate il volume di prodotto che si ottiene da 2,00 mol di F_2 e da un eccesso di Cl_2: (a) $Cl_2(g) + F_2(g) \rightarrow ClF(g)$; (b) $Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightarrow 2\ ClF_3(g)$; (c) $Cl_2(g) + 5\ F_2(g) \rightarrow 2\ ClF_5(g)$.

3C.14 Il composto naturale urea, $CO(NH_2)_2$ fu sintetizzato per la prima volta in Germania da Friedrich Wöhler nel 1828 riscaldando il cianato di ammonio. Fu un evento importante, perché per la prima volta si produceva un composto organico a partire da una sostanza inorganica. L'urea si può realizzare anche facendo reagire diossido di carbonio e ammoniaca:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$$

Quali volumi di CO_2 e di NH_3 occorrerebbero a 200 atm e 450 °C per produrre 1,50 kg di urea, ammettendo che la reazione si completi?

3C.15 Si sono mescolati 15,0 mL di ammoniaca a 100 Torr e 30 °C con 25,0 mL di acido cloridrico gassoso a 150 Torr e 25 °C, e si è svolta la reazione seguente:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

(a) Calcolate la massa di NH_4Cl formatosi. (b) Identificate il gas in eccesso e determinate la pressione del gas eccedente a 27 °C dopo il completamento della reazione (nel volume complessivo dato dai due recipienti di partenza).

3C.16 Si fa bruciare un campione di etene, C_2H_4, del volume di 1,00 L a 1,00 atm e 298 K in 4,00 L di ossigeno, ottenendo diossido di carbonio gassoso e acqua liquida alla stessa temperatura e alla stessa pressione. Ignorando il volume dell'acqua, determinate il volume finale della miscela di reazione a 1,00 atm e 298 K, posto che la reazione vada a completamento.

CAPITOLO **3D**

Il moto molecolare

In che modo le proprietà fisiche di un gas sono descritte quantitativamente?

Qual è il fondamento molecolare delle leggi dei gas?

Capitolo 3B Le leggi dei gas → **Capitolo 3D** Il moto molecolare

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Conoscere il modo in cui le proprietà dei gas derivano dal comportamento delle molecole aiuta a comprendere e a prevedere ulteriori aspetti del comportamento dei gas stessi. Questo capitolo illustra un aspetto importante del metodo scientifico: i modelli qualitativi vengono utilizzati per ricavare espressioni quantitative e verificabili.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo presupponiamo che ci siano già familiari la legge dei gas ideali (Capitolo 3B) e i concetti di forza e di energia cinetica (*Fondamenti* A).

I dati empirici riassunti dalle leggi dei gas ci hanno ispirato un modello che vede nel gas ideale un insieme di molecole non interagenti (tranne che durante le collisioni), ampiamente distanziate (per la maggior parte del tempo) e preda di un moto incessante, con velocità media che aumenta con la temperatura (Capitoli 3A e 3B). In questo capitolo perfezioneremo tale modello in due riprese. Prima di tutto vedremo che la misura sperimentale della velocità alla quale i gas diffondono da una regione a un'altra consente di raccogliere informazioni sulla velocità *media* delle molecole. Poi ci serviremo di tali velocità medie per dare un'espressione quantitativa al nostro modello.

3D.1 Diffusione ed effusione

Le osservazioni compiute su due tipi di processo, la diffusione e l'effusione, mostrano la relazione esistente tra la velocità media delle molecole, la loro massa molare e la temperatura. La **diffusione** è la progressiva, graduale, dispersione di una sostanza attraverso un'altra, come il cripton che si disperde in un'atmosfera di neon (Figura 3D.1). La diffusione spiega il propagarsi nell'aria dei profumi e dei feromoni (segnali chimici che gli animali si scambiano tra loro). Il fenomeno ha l'effetto di mantenere pressoché costante la composizione dell'atmosfera, in quanto le concentrazioni enormemente elevate di un certo gas tendono ad attenuarsi per diffusione. L'**effusione** è la fuga di un gas verso il vuoto o una regione a pressione minore attraverso un foro sottile (Figura 3D.2). Essa avviene quando un gas è separato dal vuoto a causa di una barriera porosa, cioè contenente fori microscopici o da un singolo forellino praticato nella parete del contenitore. Il gas sfugge attraverso il forellino perché gli «urti» contro l'area del foro sono più numerosi dalla parte in cui la pressione è superiore, perciò passano più molecole dalla regione di alta pressione a quella di bassa pressione che viceversa. Ci soffermeremo sull'effusione in quanto è più facile da trattare, ma considerazioni analoghe valgono anche per la diffusione.

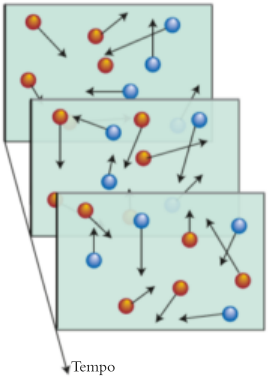


Figura 3D.1 Diffondendo, le molecole di una sostanza si disperdono nella regione occupata dalle molecole di un'altra tramite una successione di spostamenti casuali e subendo nel frattempo una serie di urti.

Il chimico scozzese del diciannovesimo secolo Thomas Graham effettuò una serie di esperimenti sulla velocità di effusione dei gas, e constatò che:

> a temperatura costante la velocità di effusione di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare:

$$\text{velocità di effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{massa molare}}} \quad \text{o} \quad \text{velocità di effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad \textbf{(1a)}$$

Tale osservazione va sotto il nome di **legge dell'effusione di Graham**. La velocità di effusione (in funzione del numero o della quantità di molecole) è proporzionale alla velocità media delle molecole del gas perché tale velocità determina la frequenza con la quale le molecole si avvicinano al foro. Pertanto si può concludere che,

$$\text{velocità media} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad \textbf{(1b)}$$

Se esprimiamo la legge di Graham per due gas A e B aventi masse molari M_A e M_B, e dividiamo tra loro le due equazioni, le costanti di proporzionalità si elidono e il risultato è:

$$\frac{\text{velocità di effusione di A}}{\text{velocità di effusione di B}} = \frac{1/\sqrt{M_A}}{1/\sqrt{M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad \textbf{(2a)}$$

Poiché i tempi necessari affinché quantità uguali (per numero di molecole o numero di moli) di due sostanze effondano attraverso un piccolo foro sono inversamente proporzionali alle velocità alle quali essi effondono, il tempo necessario a una determinata quantità di sostanza per effondere attraverso un foro è *direttamente* proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare. Pertanto, un enunciato equivalente dell'Equazione 2a è:

$$\frac{\text{tempo di effusione di A}}{\text{tempo di effusione di B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \qquad \textbf{(2b)}$$

Questa relazione consente di stimare la massa molare di una sostanza confrontando il tempo richiesto perché una data quantità della sostanza incognita effonda, con quello impiegato dalla stessa quantità di una sostanza avente massa molare nota.

Riflessione Perché le molecole più pesanti diffondono più lentamente di quelle leggere alla stessa temperatura?

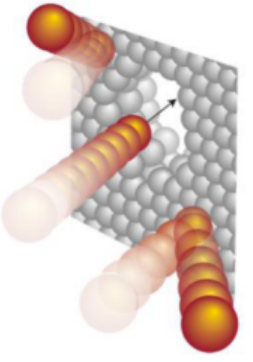


Figura 3D.2 Effondendo, le molecole di una sostanza sfuggono attraverso un foro sottile praticato in una barriera, accedendo a un ambiente vuoto o a bassa pressione.

Autoesame 3D.1A Per effondere attraverso una barriera porosa, 30 mL di argon impiegano 40 s. Un uguale volume del vapore di un composto volatile estratto da una spugna dei Caraibi impiega nello stesso dispositivo 120 s. Quale massa molare spetta al composto?

[*Risposta*: $3{,}6 \times 10^2$ g·mol^{-1}]

Autoesame 3D.1B A una certa quantità di atomi di elio occorrono 10 s per effondere attraverso una barriera porosa. Quanto tempo impiegherebbero altrettante molecole di metano, CH_4, nelle stesse condizioni?

L'Equazione 1b rivela che la velocità media delle molecole di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della loro massa molare. Effettuando esperimenti di effusione a temperature diverse si constata che la velocità di effusione aumenta con l'aumentare della temperatura,

$$\frac{\text{velocità di effusione a } T_2}{\text{velocità di effusione a } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \qquad \textbf{(3a)}$$

Poiché la velocità di effusione è proporzionale alla velocità media delle molecole, si può ipotizzare che:

la velocità media delle molecole di un gas è proporzionale alla radice quadrata della temperatura:

$$\text{velocità media} \propto \sqrt{T} \qquad \textbf{(3b)}$$

Questa importantissima relazione comincia anche a svelare il significato di uno dei concetti più elusivi di tutta la scienza: la natura della temperatura. Riferendoci a un gas vediamo che *la temperatura è un'indicazione della velocità media delle molecole* e, quanto più essa è elevata, tanto più alta è la velocità media delle molecole.

Le Equazioni 1 e 3 possono essere combinate in un'unica relazione. Essendo la velocità media delle molecole proporzionale alla radice quadrata della temperatura (Equazione 3b) e inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molare (1b), ne consegue che

$$\text{velocità media} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \qquad \textbf{(4)}$$

In altre parole quanto più la temperatura è alta e la massa molare bassa, tanto più elevata sarà la velocità media delle molecole del gas.

La velocità media delle molecole dei gas è direttamente proporzionale alla radice quadrata della temperatura e inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molare.

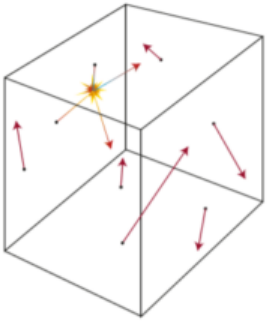


Figura 3D.3 Nel modello cinetico dei gas, le molecole vengono configurate come punti infinitesimi in moto rettilineo fino a quando non subiscono un urto istantaneo.

O In questo contesto le *molecole* comprendono ogni possibile tipo di particella, si tratti di atomi, ioni o molecole propriamente dette.

3D.2 Il modello cinetico dei gas

Il **modello cinetico** dei gas, noto anche con il nome di «teoria cinetica molecolare» (KMT), è un modello di gas ideale che spiega le leggi dei gas e il comportamento dell'effusione. Tale modello, utilizzabile per fare previsioni numeriche, si basa su cinque assunti (Figura 3D.3):

1. ogni gas è costituito da un insieme di molecole in continuo movimento caotico;
2. le molecole dei gas individuano punti infinitesimamente piccoli;
3. fino a quando non collidono, le molecole si muovono in linea retta;
4. salvo che nel corso degli urti reciproci, le molecole non si influenzano a vicenda in alcun modo;
5. gli urti sono elastici.

Il quarto assunto significa che, come parte integrante del modello, stiamo presupponendo che tra le molecole di un gas ideale non agiscano forze attrattive o repulsive, tranne che nel momento dell'urto reciproco. Un urto è «elastico» se l'energia cinetica totale delle molecole che collidono è la stessa prima e dopo l'urto.

Nell'ambito del modello cinetico dei gas immaginiamo che le molecole siano ampiamente distanti per la maggior parte del tempo, e preda di un moto casuale e incessante. Esse sfrecciano da una posizione all'altra, sempre in linea retta, mutando direzione solo quando urtano una parete del recipiente o un'altra molecola. L'urto ne modifica la velocità (anche nella direzione e nel verso: la velocità è una grandezza vettoriale), come se giocassero una partita su un biliardo molecolare tridimensionale. Il modello cinetico dei gas consente di dedurre la relazione quantitativa tra la pressione e la velocità molecolare.

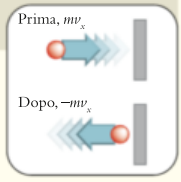
COME SI FA?

Il seguente calcolo della pressione gassosa basato sul modello cinetico può apparire a prima vista lungo e complicato, ma in realtà lo si può suddividere in diversi passi successivi, ciascuno dei quali interpretabile fisicamente.

Consideriamo il campione di gas illustrato nella Figura 3D.4 e la forza esercitata da una singola molecola quando colpisce la parete. Applichiamo la seconda legge del moto di Newton: la forza è uguale al tasso di variazione del momento (quantità di moto) della particella (*Fondamenti* A). Il momento è dato dal prodotto della massa per la velocità, quindi, se la molecola di massa m viaggia con velocità v_x parallela allo spigolo della scatola che indichiamo con x, il suo momento lineare fino a un istante prima che essa colpisca la parete sarà mv_x. Immediatamente dopo la collisione, il moto della molecola ha invertito la sua direzione ma il valore numerico (il modulo) della velocità è lo stesso, perché l'urto è elastico; quindi, il momento sarà divenuto $-mv_x$. Ciò equivale a dire che:

La variazione del momento di una molecola in seguito all'urto con la parete è

$$\Delta mv_x = \overbrace{mv_x}^{\text{iniziale}} - \overbrace{(-mv_x)}^{\text{finale}} = 2mv_x$$



La forza totale esercitata da tutte le molecole nel recipiente è il tasso totale di variazione del momento. Consideriamo un intervallo di tempo Δt e il numero totale delle molecole che possono colpire la parete in questo intervallo. Poiché una molecola che sta viaggiando alla velocità v_x parallela allo spigolo x percorre una distanza $v_x\Delta t$ in tale intervallo, possiamo affermare che:

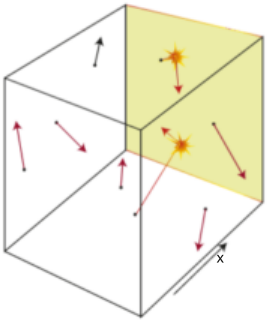
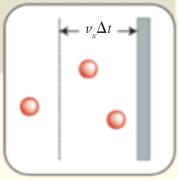
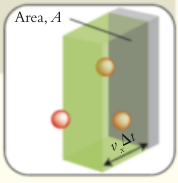


Figura 3D.4 Secondo il modello cinetico dei gas, la pressione scaturisce dalla forza esercitata sulle pareti del recipiente quando le molecole che vi collidono vengono deviate.

Tutte le molecole presenti entro la distanza $v_x\Delta t$ dalla parete e in moto verso di essa la colpiranno nell'intervallo Δt.



Se la parete ha l'area di superficie A, tutte le particelle contenute nel volume $Av_x\Delta t$ e che viaggino verso la parete la raggiungeranno.



Quante molecole vi sono in tale volume? Supponiamo che il numero totale delle particelle nel recipiente sia N e che il volume sia V. Quindi, il numero di molecole nel volume $Av_x\Delta t$ si calcola come segue:

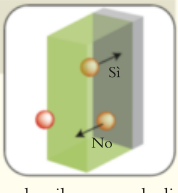
Il numero delle molecole contenute nel volume $Av_x\Delta t$ coinciderà con la frazione del volume totale V, moltiplicata per il numero totale delle molecole presenti:



$$\text{Numero di molecole} = \frac{\overbrace{Av_x\Delta t}^{V\ \text{(mostrato in verde)}}}{\underbrace{V}_{\text{volume totale}}} \times N = \frac{NAv_x\Delta t}{V}$$

Metà delle molecole si muove dentro la scatola verso la parete di destra, metà se ne allontana, per cui:

Il numero medio degli urti durante l'intervallo Δt è uguale alla metà del numero corrispondente al volume $Av_x\Delta t$, ossia



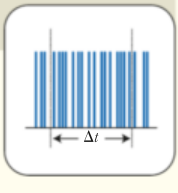
$$\text{Numero di collisioni} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V}$$

Finora abbiamo calcolato il momento di una singola molecola e il numero degli urti effettuati da tutte le molecole durante l'intervallo Δt, così ora possiamo riunire le varie parti del calcolo. La variazione totale del momento nell'intervallo suddetto è il prodotto della variazione $2mv_x$ subita da una singola molecola moltiplicato per il numero totale degli urti:

$$\text{Variazione totale del momento} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V}$$

A questo punto, ricordiamo che la forza è data dal tasso di variazione del momento. Quest'ultimo si calcola dividendone la variazione totale per l'intervallo Δt durante il quale si verifica:

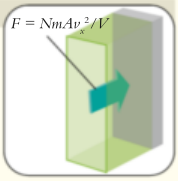
Da tasso di variazione del momento = (variazione totale del momento)/Δt,



$$\text{Tasso di variazione del momento} = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V\Delta t} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

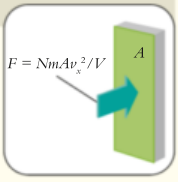
Dalla seconda legge di Newton,

$$\text{Forza} = \text{tasso di variazione del momento} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$



Dalla seconda legge di Newton,

$$\text{Pressione} = \frac{NmAv_x^2}{VA} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$



Non tutte le molecole presenti viaggiano alla stessa velocità, quindi, per ricavare il valore atteso della pressione, P, occorre utilizzare il valore *medio* di v_x^2 anziché quello di v_x^2 relativo a ogni singola molecola. In genere le medie si denotano mediante parentesi angolari, quindi scriveremo

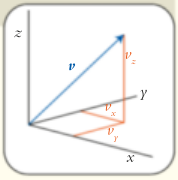
$$P = \frac{Nm\langle v_x^2\rangle}{V}$$

dove $\langle v_x^2\rangle$ indica il valor medio di v_x^2 relativo a tutte le molecole presenti nel campione.

Il calcolo è quasi al termine. Per completarlo, osserviamo che $\langle v_x^2\rangle$ può essere correlato con una quantità detta **velocità quadratica media**, $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v_x^2\rangle}$, ossia con la radice quadrata della media dei quadrati delle velocità molecolari (di tale grandezza parleremo più dettagliatamente dopo aver completato questa dimostrazione). Innanzitutto notiamo che la velocità, v, di una singola molecola è correlata con le sue componenti lungo gli assi x, y e z, quindi,

dal teorema di Pitagora,

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$



Pertanto, il quadrato della velocità quadratica media è dato da

$$v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle$$

Poiché, tuttavia, le particelle si muovono in maniera casuale, la media di v_x^2 è uguale alla media di v_y^2 e a quella di v_z^2, le quantità analoghe nelle direzioni y e z. Poiché $\langle v_x^2\rangle$, $\langle v_y^2\rangle$ e $\langle v_z^2\rangle$ sono tutti uguali, allora $\langle v^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$; quindi $\langle v_x^2\rangle = 1/3\, v_{\text{rms}}^2$. Ne deriva che:

$$P = \frac{Nmv_{\text{rms}}^2}{3V}$$

Il risultato finale può essere espresso in termini di quantità (in moli) di molecole, piuttosto che del loro numero effettivo. Il numero totale delle molecole, N, è il prodotto della quantità, n, per la costante di Avogadro, N_A, ($N = nN_A$) e l'ultima equazione diviene

$$P = \frac{\overbrace{nN_A}^{N} m v_{\text{rms}}^2}{3V} = \frac{\overbrace{nM}^{mN_A} v_{\text{rms}}^2}{3V}$$

dove m è la massa di una molecola e $M = mN_A$ indica la massa molare delle molecole.

I calcoli appena eseguiti ci hanno mostrato che, partendo dai ragionevoli assunti della teoria cinetica molecolare, la pressione del gas e il suo volume sono correlate da

$$PV = \tfrac{1}{3}nMv_{rms}^2 \qquad (5)$$

dove n denota la quantità (in moli) delle molecole gassose, M la loro massa molare e v_{rms} la velocità quadratica media delle molecole (la radice quadrata della media dei quadrati delle velocità molecolari). Se nel campione vi sono N molecole e le loro velocità in qualche istante sono $v_1, v_2, \ldots, v_N$, la velocità quadratica media sarà

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \cdots v_N^2}{N}} \qquad (6)$$

Riflessione Qual è la *velocità media* delle molecole?

Possiamo utilizzare la legge di stato del gas ideale per il calcolo della velocità quadratica media delle molecole di un gas. Sapendo che per il gas ideale $PV = nRT$, si può porre il secondo membro dell'Equazione 5 uguale a nRT e riordinare l'espressione risultante, $1/3\ nMv_{rms}^2 = nRT$, dopo aver cancellato n da entrambi i membri. Ne risulta:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad (7a)$$

Questo importante risultato permette di calcolare la velocità quadratica media delle molecole di qualsiasi gas a qualsiasi temperatura (**Figura 3D.5**). Si può riformulare questa equazione dando enfasi al fatto che per un gas la temperatura è una misura della velocità molecolare media. Da $v_{rms}^2 = 3RT/M$, segue che

$$T = \frac{Mv_{rms}^2}{3R} \qquad (7b)$$

In altre parole,

> la temperatura di un gas è proporzionale alla velocità quadratica media delle molecole.

L'importanza (e il significato fisico) della velocità quadratica media scaturisce dal fatto che v_{rms}^2 è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole, $\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}mv_{rms}^2$.

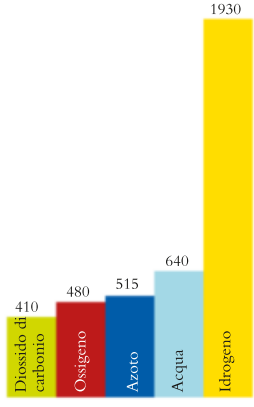


Figura 3D.5 La velocità quadratica media di cinque gas, a 25 °C, in metri al secondo. La maggior parte di questi gas sono componenti dell'aria; si è incluso l'idrogeno per mostrare che la velocità quadratica media delle molecole leggere è molto maggiore di quella delle molecole pesanti.

ESEMPIO 3D.1 **Il calcolo della velocità quadratica media delle molecole di un gas**

Le molecole d'aria urtano continuamente i nostri volti. Qual è la loro velocità quando collidono contro di noi? Calcoliamo la velocità quadratica media delle molecole di azoto nell'aria a 20 °C.

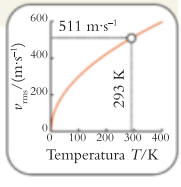
PREVISIONE Poiché un'onda sonora si propaga mediante il movimento delle molecole, possiamo sospettare che le velocità tipiche siano grosso modo uguali alla velocità del suono nell'aria, pari a circa 300 $m \cdot s^{-1}$.

STRATEGIA Per i calcoli effettivi, sostituiamo i dati nell'Equazione 7a. Nei calcoli di grandezze fisiche di base, come la velocità, utilizziamo R in unità SI e la massa molare in unità SI, cioè kilogrammi per mole.

RISOLUZIONE La temperatura è 293 K e la massa molare di N_2 è 28,02 $g \cdot mol^{-1}$ (corrispondenti a $2{,}802 \times 10^{-2}$ $kg \cdot mol^{-1}$).

Da $v_{rms} = (3RT/M)^{1/2}$

$$v_{rms} = \left(\frac{\overbrace{3 \times 8{,}3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}^{R} \times \overbrace{293\ \text{K}}^{T}}{\underbrace{2{,}802 \times 10^{-2}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}_{M\ =\ 28{,}02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}} \right)^{1/2} = 511\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$



La cancellazione delle unità è stata resa possibile dalla relazione $1\ J = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$.

CONCLUSIONE Il risultato, $v_{rms} = 511\ m \cdot s^{-1}$, è vicino alla velocità del suono nell'aria, come anticipato, a significare che le molecole ci sfrecciano intorno a circa 1850 km all'ora.

Autoesame 3D.2A Calcolate la velocità quadratica media delle molecole dell'acqua nel vapore che sovrasta il liquido in ebollizione a 100 °C.

[*Risposta*: 719 $m \cdot s^{-1}$]

Autoesame 3D.2B Calcolate la velocità quadratica media delle molecole CH_4 a 25 °C.

Esercizi correlati 3D.9–3D.12

Il modello cinetico dei gas si accorda con la legge dei gas ideali e permette di esprimere la velocità quadratica media delle molecole. La velocità quadratica media delle molecole di un gas è proporzionale alla radice quadrata della temperatura.

3D.3 La distribuzione di Maxwell delle velocità

Per quanto sia utile, l'Equazione 7a si limita a fornire la velocità quadratica media delle molecole del gas. Come accade per i veicoli nel traffico stradale, le singole molecole hanno velocità che variano entro un campo assai ampio. Per di più, proprio come avviene nello scontro frontale tra due automezzi, una molecola potrebbe quasi arrestarsi nell'urtarne un'altra. Un istante dopo (diversamente dall'automezzo) potrebbe ricevere l'urto di un'altra molecola e ripartire alla velocità del suono. In un secondo una singola molecola subisce molti miliardi di volte un cambiamento di velocità sia in grandezza sia in direzione.

La formula che permette di calcolare la frazione di molecole che nel gas sono dotate di una data velocità, v, a un dato istante fu dedotta originariamente dal modello cinetico a opera dello scienziato scozzese James Clerk Maxwell, che così la espresse:

$$\Delta N = Nf(v)\Delta v \qquad \text{con } f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \tag{8}$$

dove ΔN indica il numero delle molecole dotate di velocità compresa entro il ristretto campo da v a $v + \Delta v$, N è il numero totale di molecole del campione, M la massa molare e R la costante dei gas. Tale espressione di $f(v)$ costituisce la **distribuzione di Maxwell delle velocità** (Scheda 3D.1).

Che cosa ci dice questa equazione? Il fattore esponenziale (che tende rapidamente a zero con l'aumentare di v) significa che pochissime molecole possiedono velocità molto elevate. Il fattore v^2 che moltiplica il fattore esponenziale tende a zero per v che tende a zero, ciò significa che pochissime molecole possiedono velocità bassissime. Il fattore $4\pi\,(M/2\,\pi\,RT)^{3/2}$ assicura semplicemente che la probabilità complessiva che una molecola abbia velocità compresa tra zero e infinito sia 1.

La distribuzione di Maxwell viene chiamata, talvolta, distribuzione di Maxwell-Boltzmann per riconoscere il contributo teorico di Ludwig Boltzmann alla sua formulazione.

SCHEDA 3D.1 Come facciamo a sapere... qual è la distribuzione delle velocità molecolari?

La distribuzione delle velocità molecolari in un gas può essere determinata sperimentalmente mediante un dispositivo a raggi molecolari. Si riscalda il gas alla temperatura desiderata in un fornetto e si fanno fuoriuscire le molecole attraverso un foro sottile immettendole in un ambiente vuoto. Per far sì che le molecole formino un fascio sottile è anche possibile farle passare attraverso una successione di fenditure, mantenendo inoltre la pressione abbastanza bassa da evitare che gli urti disperdano il fascio.

Il raggio molecolare passa per una serie di dischi rotanti (Figura 1) ognuno recante una fenditura sfasata di un certo angolo rispetto a quelle contigue. Una molecola che superi la prima fenditura passerà per la fenditura successiva solo a patto che impieghi tra un disco e il successivo lo stesso tempo che la seconda fenditura impiega per allinearsi con la prima. Affinché la stessa molecola continui a oltrepassare i dischi successivi occorre che i tempi suddetti

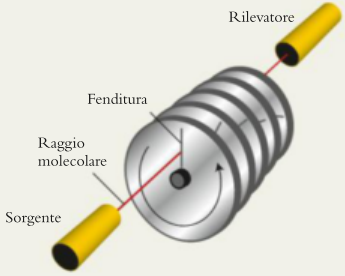


Figura 1 Rappresentazione dei dischi rotanti che fungono da selettori di velocità in un dispositivo a raggi molecolari.

(*segue*)

SCHEDA 3D.1 (*continua*)

continuino a corrispondere. In definitiva una certa velocità di rotazione dei dischi permetterà il passaggio di quelle molecole (e solo di esse) la cui velocità consente di superare una fenditura dopo l'altra. Per stabilire la distribuzione delle velocità molecolari si misura l'intensità del raggio che giunge sul rilevatore a varie velocità di rotazione dei dischi. Un risultato tipico è quello illustrato dal grafico riportato nella Figura 2, che concorda bene, come si può vedere, con l'espressione teorica di Maxwell.

È necessaria una puntualizzazione: la distribuzione di Maxwell vale per un campione di molecole gassose libere di muoversi in tre dimensioni, e non per la disposizione caratteristica di un raggio molecolare, apparentemente monodimensionale. Tuttavia, all'interno del raggio hanno luogo degli urti, e su scala molecolare il raggio è tridimensionale. Di conseguenza, la velocità lungo la direzione del raggio ha la distribuzione caratteristica di un campione tridimensionale.

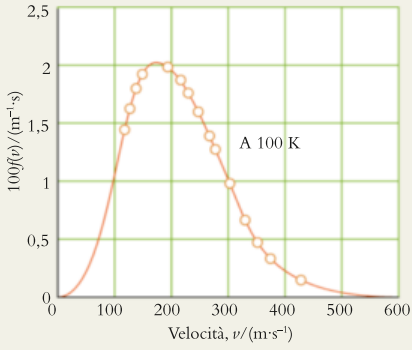


Figura 2 I punti rappresentano i risultati tipici di una misura della distribuzione delle velocità molecolari, e appaiono sovrapposti alla curva teorica (Equazione 8). Per ottenere la frazione delle molecole dotate di velocità contenuta nel campo da v a $v + \Delta v$, si moltiplica $f(v)$ per Δv.

La Figura 3D.6 riporta il grafico della distribuzione di Maxwell in funzione della velocità per alcuni gas diversi. Si vede che le molecole pesanti (di massa molare pari, per esempio, a 100 g·mol^{-1}) viaggiano con velocità prossime al valore medio. Le molecole leggere (per esempio 20 g·mol^{-1}) non hanno soltanto velocità media più elevata, bensì presentano anche un campo più ampio di variabilità. Alcune molecole dei gas a bassa massa molare hanno velocità talmente alta da potere sfuggire all'attrazione gravitazionale dei piccoli pianeti e perdersi nello spazio. Ne consegue che gli atomi di elio e le molecole di idrogeno, entrambi leggerissimi, sono rari nell'atmosfera terrestre mentre abbondano sui pianeti di grande massa come Giove.

Il grafico della distribuzione di Maxwell di uno stesso gas a temperature diverse mostra come la velocità media aumenti con l'innalzamento della temperatura (Figura 3D.7), come è normale attendersi sulla base delle osservazioni relative alla diffusione e all'effusione. Tuttavia, le curve evidenziano anche il fatto che la dispersione delle velocità si amplia con l'aumentare della temperatura. A bassa temperatura la maggior parte delle molecole possiede velocità prossime

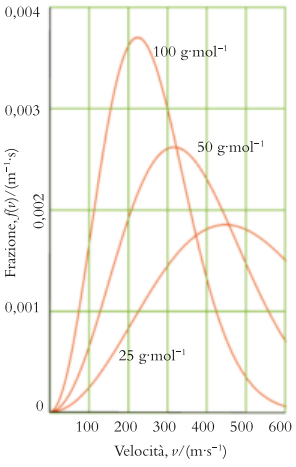


Figura 3D.6 La dispersione delle velocità molecolari relativa a tre gas, fornita dalla distribuzione di Maxwell. Le curve corrispondono tutte alla stessa temperatura (300 K). Quanto maggiore è la massa molare, tanto minore è la velocità media e più ristretto il campo di dispersione delle velocità. Per ottenere la frazione delle molecole dotate di velocità contenuta nel campo da v a $v + \Delta v$, si moltiplica $f(v)$ per Δv.
Grafico interattivo 3D.6

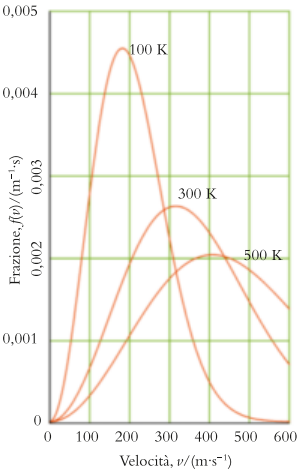


Figura 3D.7 Nuovamente la distribuzione di Maxwell, ma ora le curve corrispondono alle velocità di un'unica sostanza (massa molare 50 g·mol^{-1}) a temperature differenti. Quanto più la temperatura è elevata, tanto più elevata è la velocità media e tanto più ampia è la dispersione dei valori.
Grafico interattivo 3D.7

alla media, mentre a temperatura elevata una frazione elevata manifesta velocità abbondantemente differenti dalla media. Dato che l'energia cinetica di una molecola del gas è proporzionale al quadrato della corrispondente velocità, la distribuzione delle energie cinetiche molecolari mostra lo stesso andamento.

> Le molecole di un gas presentano un ampio intervallo di velocità. Con l'innalzarsi della temperatura la velocità quadratica media e l'ampiezza dell'intervallo delle velocità aumentano entrambe. L'intervallo di dispersione delle velocità è descritto dalla distribuzione di Maxwell, Equazione 8.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto che i dati sull'effusione mostrano come le velocità medie delle molecole dipendano dalla loro massa molare e dalla temperatura. In seguito avete visto come utilizzare queste informazioni, congiuntamente a un modello nel quale la pressione esercitata dai gas deriva dall'impatto delle molecole sulle pareti del loro recipiente, per arrivare a un'equazione che è simile alla legge del gas ideale e fornisce un'espressione della velocità quadratica media delle molecole di un gas. Avete inoltre imparato che le velocità seguono una caratteristica distribuzione, la cui espressione è detta distribuzione di Maxwell, che è ampia a temperature elevate e per gas con piccole masse molari.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Applicare la legge di Graham per spiegare la velocità relativa di effusione (Autoesame 3D.1).
- ☐ **2.** Descrivere l'effetto della temperatura sulla velocità media (Paragrafo 3D.1).
- ☐ **3.** Elencare e spiegare gli assunti che stanno alla base del modello cinetico dei gas (Paragrafo 3D.2).
- ☐ **4.** Calcolare la velocità quadratica media delle molecole in un campione di gas (Esempio 3D.1).
- ☐ **5.** Descrivere l'effetto della massa molare e della temperatura sulla distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari (Paragrafo 3D.3).

CAPITOLO 3D Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int_C dx$ richiedono il calcolo differenziale.

3D.1 Le molecole di un gas colpiscono le pareti del loro contenitore tutte con la stessa forza? Giustificate la risposta in base al modello cinetico dei gas.

3D.2 In che modo la frequenza di collisione delle molecole di un gas con le pareti del contenitore cambia diminuendo il volume del gas a temperatura costante? Giustificate la risposta in base al modello cinetico dei gas.

3D.3 Quale formula molecolare spetta a un composto di formula empirica CH che a parità di temperatura e di pressione diffonde 1,24 volte più lentamente del cripton?

3D.4 Quale massa molare ha un composto che impiega 2,7 volte il tempo di effusione attraverso una barriera porosa di una uguale quantità di XeF_2 alla stessa temperatura e pressione?

3D.5 Un campione di argon effonde attraverso una barriera porosa in 147 s. Calcolate il tempo che, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, impiegherebbe a effondere lo stesso numero di moli di (a) CO_2; (b) C_2H_4; (c) H_2; (d) SO_2.

3D.6 Un campione di neon effonde attraverso una barriera porosa in 62,1 s. Calcolate il tempo che, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, impiegherebbe a effondere lo stesso numero di moli di (a) CO; (b) NH_3; (c) Kr; (d) NO.

3D.7 Un idrocarburo di formula empirica C_2H_3 impiega 349 s per effondere attraverso una barriera porosa; nelle stesse condizioni di temperatura e pressione lo stesso numero di atomi di argon ha impiegato a effondere 210 s. Quali sono la massa molare e la formula molecolare dell'idrocarburo?

3D.8 La composizione in massa di un composto adoperato per fabbricare il polivinilcloruro (PVC) è 38,4% C, 4,82% H e 56,8% Cl. Un certo volume del composto ha impiegato 7,73 min per effondere attraverso una barriera porosa, che lo stesso quantitativo di argon ha oltrepassato in soli 6,18 min, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione. Qual è la formula molecolare del composto?

3D.9 Calcolate la velocità quadratica media a −20 °C delle molecole di (a) metano; (b) etano; (c) propano.

3D.10 Calcolate la velocità quadratica media a 220 °C delle molecole di (a) fluoro; (b) cloro; (c) bromo.

3D.11 La velocità quadratica media delle molecole di metano gassoso, CH_4, a una certa temperatura è pari a 550 $m \cdot s^{-1}$. Qual è la velocità quadratica media degli atomi di cripton alla stessa temperatura?

3D.12 In un esperimento sui gas si studiano 1,00 L di un campione di idrogeno gassoso a 25 °C e a 0,150 atm. Si scal-

da il gas fino a quando la velocità quadratica media delle sue molecole viene incrementata di un fattore tre. Quale sarà la pressione finale del gas?

3D.13 Una sonda atmosferica ha registrato che, in un certo giorno, la velocità quadratica media delle molecole di ozono, O_3, nella stratosfera sopra le isole Fiji era di 375 $m \cdot s^{-1}$. Qual era la temperatura di quella regione della stratosfera?

3D.14 Durante uno studio sulla turbolenza causata dai motori degli aviogetti, in una galleria del vento è stata misurata una velocità quadratica media delle molecole di azoto pari a 495 $m \cdot s^{-1}$. Qual era la temperatura nella galleria del vento?

3D.15 Un flacone contiene 1,0 mol He(g), un altro flacone contiene 1,0 mol Ar(g) alla stessa temperatura. In tali condizioni la velocità quadratica media di He è 1477 $m \cdot s^{-1}$, quella di Ar 467 $m \cdot s^{-1}$. Qual è il rapporto tra il numero di atomi He del primo flacone e il numero di atomi Ar del secondo dotati di dette velocità? Supponete che i due gas si comportino idealmente.

3D.16 Uno scienziato studia un campione costituto da 1,00 mol He(g) in un grande cilindro a 200 K. Calcolate di quale fattore cambia la pressione del gas e la sua velocità quadratica media quando: (a) il gas è compresso a un terzo del suo volume iniziale. (b) La temperatura viene ridotta a 100 K. (c) L'elio viene sostituito con la stessa quantità di xenon.

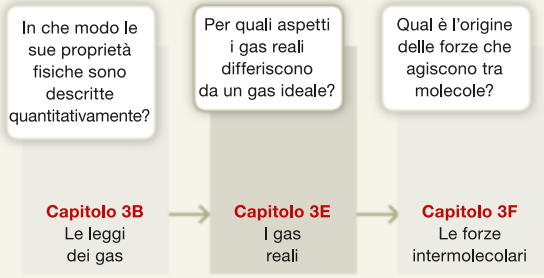
3D.17 (a) Dal grafico della distribuzione delle velocità di Maxwell riportato nella Figura 3D.6, trovate la posizione corrispondente alla velocità più probabile delle molecole a ciascuna temperatura. (b) Che cosa accade alla percentuale delle molecole aventi una velocità compresa nel ristretto intervallo $\Delta\nu$ centrato sulla velocità più probabile, ν_{mp}, quando la massa molare del gas aumenta (Equazione 8)?

3D.18 (a) Dal grafico della distribuzione delle velocità di Maxwell riportato nella Figura 3D.6, determinate la velocità più probabile delle molecole per ciascuna massa molare. (b) Che cosa accade alla percentuale delle molecole aventi una velocità compresa nel ristretto intervallo $\Delta\nu$ centrato sulla velocità più probabile, ν_{mp}, quando la massa molare del gas aumenta (Equazione 8)?

3D.19 Il numero delle molecole che in un campione di gas possiedono una velocità nel ristretto intervallo $\Delta\nu$ centrato sulla velocità più probabile (ν_{mp}) alla temperatura T è un quarto del numero di molecole dello stesso genere che possiedono una velocità nello stesso intervallo centrato sulla velocità più probabile a 200 K. Di quale temperatura si tratta?

3D.20 Il numero delle molecole che in un campione di gas possiedono una velocità nel ristretto intervallo $\Delta\nu$ centrato sulla velocità più probabile (ν_{mp}) alla temperatura T è la metà del numero di molecole dello stesso genere che possiedono una velocità nello stesso intervallo centrato sulla velocità più probabile a 300 K. Di quale temperatura si tratta?

CAPITOLO 3E
I gas reali



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le equazioni e i modelli validi in condizioni restrittive, come la legge dei gas ideali, potrebbero non essere adeguati per descrivere i sistemi reali; è importante essere in grado di spiegare gli scostamenti dal comportamento ideale.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo devono già esserci familiari la natura dei gas (Capitolo 3A), la legge dei gas ideali (Capitolo 3B) e il modello cinetico dei gas (Capitolo 3D).

In alcune condizioni, la legge dei gas ideali non è rispettata. Nell'industria, così come in numerosi laboratori di ricerca, occorre utilizzare i gas a pressioni elevate, ma la legge dei gas ideali costituisce una legge limite, valida solo per $P \to 0$. Tutti i **gas reali** manifestano proprietà differenti da quelle previste dalla legge dei gas ideali. Queste differenze possono essere sfruttate per proporre modificazioni alla descrizione di un gas ideale, in modo tale che essa possa applicarsi anche a pressioni elevate.

3E.1 Le deviazioni dal comportamento ideale

Gli effetti delle forze intermolecolari possono essere descritti in modo quantitativo confrontando il comportamento effettivo dei gas reali con quello previsto in base al concetto di gas ideale. Uno dei modi migliori di mettere in evidenza queste deviazioni consiste nel misurare il **fattore di compressione**, Z, cioè il rapporto tra il volume molare effettivo e il volume molare che il gas ideale manifesterebbe a parità di condizioni:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideale}}} \qquad (1)$$

Il fattore di compressione del gas ideale è 1, per cui le deviazioni da $Z = 1$ sono indizio di comportamento non ideale. La Figura 3E.1 mostra la variazione sperimentale di Z per un certo numero di gas. Si vede che tutti i gas deviano da $Z = 1$ quando si aumenta la pressione. Il nostro modello perfezionato dei gas, quindi, deve render conto di questo comportamento.

Le deviazioni dal comportamento ideale sono tutte riconducibili alla presenza di **forze intermolecolari**, ossia di attrazioni e di repulsioni tra le molecole, la cui origine verrà illustrata nel Capitolo 3F. Qui basterà sapere che le molecole si attraggono sempre quando si trovano a qualche diametro molecolare di distanza (posto che non reagiscano tra loro), mentre si respingono non appena le loro nubi elettroniche vengono in contatto. La Figura 3E.2 mostra come varia l'energia potenziale di una molecola con la distanza rispetto a una seconda molecola. A distanza moderata la sua energia potenziale è inferiore a quella che avrebbe a distanza infinita: le attrazioni abbassano sempre l'energia potenziale di un oggetto. Nel momento in cui le molecole vengono in contatto l'energia potenziale comincia a innalzarsi, perché le repulsioni fanno sempre aumentare l'energia potenziale degli oggetti.

La presenza di forze attrattive intermolecolari giustifica la condensazione dei gas a liquidi sotto l'effetto della compressione (quando la temperatura è suf-

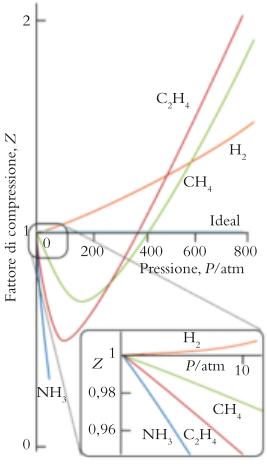


Figura 3E.1 Diagramma del fattore di compressione Z in funzione della pressione per diversi gas. Il gas ideale presenta a qualsiasi pressione Z = 1. Per la maggior parte dei gas a bassa pressione dominano le forze attrattive e $Z < 1$ (si veda l'inserto). A pressione elevata incominciano a prevalere le forze repulsive e $Z > 1$ per qualsiasi gas. Per un piccolo numero di gas reali, caratterizzati da debolissime attrazioni intermolecolari, come H_2, Z è sempre maggiore di 1. Grafico interattivo 3E.1

ficientemente bassa). La prima riduce la distanza media tra le molecole, permettendo che quelle adiacenti siano catturate dall'attrazione reciproca, purché si muovano abbastanza lentamente (cioè che il campione sia sufficientemente freddo). La scarsa compressibilità dei liquidi si accorda, come si è visto, con la presenza di intense forze repulsive che entrano in gioco nel momento in cui si costringono le molecole ad avvicinarsi. Un'altra maniera di descrivere le forze repulsive tra le molecole consiste nell'affermare che esse occupano un volume definito. Toccando un oggetto solido se ne percepiscono le dimensioni e la forma perché le nostre dita non possono penetrarlo. La resistenza alla compressione del solido è dovuta alle forze repulsive che i suoi atomi esercitano contro quelli delle nostre dita.

La presenza delle forze intermolecolari rende anche conto del variare del fattore di compressione. Per esempio, in condizioni di pressione e di temperatura tali che $Z > 1$ le repulsioni contano più delle attrazioni, e il volume molare risulta maggiore di quello prevedibile per il gas ideale, in quanto la repulsione tende a separare le molecole. Per esempio, le molecole di idrogeno hanno così pochi elettroni che esse esercitano attrazioni intermolecolari debolissime. Nel caso in cui le condizioni di pressione e di temperatura siano tali che $Z < 1$, saranno le attrazioni a contare di più, e il volume molare apparirà minore che per il gas ideale, in quanto le attrazioni tendono a far avvicinare le molecole. Per migliorare il nostro modello cinetico dei gas, bisogna fare in modo che esso tenga conto delle forze attrattive e repulsive che si esercitano tra le molecole dei gas reali.

I gas reali sono costituiti da atomi o da molecole capaci di attrazione e di repulsione intermolecolari. Le attrazioni si manifestano a distanze maggiori rispetto alle repulsioni. Il fattore di compressione è una misura dell'intensità e del genere delle forze intermolecolari. Quando $Z > 1$ predominano le repulsioni intermolecolari; quando $Z < 1$ prevalgono le attrazioni.

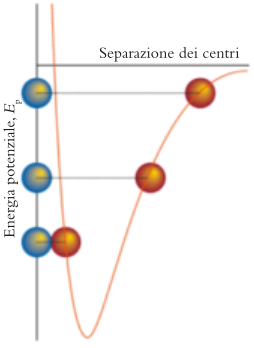


Figura 3E.2 La variazione dell'energia potenziale di una molecola mentre si avvicina a un'altra. Una volta che le due sono venute in contatto diretto, l'energia potenziale si innalza bruscamente.
Grafico interattivo 3E.2

3E.2 Le equazioni di stato dei gas reali

Il comportamento dei gas reali che non obbediscono alla legge dei gas ideali necessita di una descrizione matematica, grazie alla quale possano essere fatte previsioni più accurate. Un procedimento comune, in chimica, consiste nel considerare il termine al secondo membro di un'equazione (come nRT in $PV = nRT$ della legge dei gas ideali) come il termine iniziale (e quindi predominante) di un'espressione più complessa. Per estendere la legge dei gas ideali si potrebbe dunque scrivere

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \qquad (2)$$

Tale espressione è detta **equazione viriale** e i coefficienti B, C, … sono chiamati **secondo coefficiente viriale**, **terzo coefficiente viriale**, e così via. I coefficienti viriali, che dipendono dalla temperatura, si trovano adattando i dati sperimentali all'equazione viriale.

«Viriale» deriva dal termine latino che significa «forza».

L'equazione viriale serve a fare previsioni accurate circa le proprietà dei gas reali, posto che siano noti i coefficienti viriali per la temperatura che interessa; tuttavia, essa non offre grandi possibilità di comprensione in mancanza di un'analisi approfondita. Un'equazione meno accurata ma più facile da interpretare fu proposta dallo scienziato olandese Johannes van der Waals. L'**equazione di van der Waals** è

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (3)$$

I **parametri di van der Waals** a e b, indipendenti dalla temperatura, sono specifici di ciascun gas e si determinano sperimentalmente (Tabella 3E.1). Il parametro a rappresenta il ruolo delle *attrazioni*, quindi è relativamente grande per le molecole che si attraggono fortemente e per le molecole grandi e con molti elettroni. Si noti che i valori di a riportati nella Tabella 3E.1 per gas con molecole polari, come l'acqua e l'ammoniaca, sono maggiori di quelli per molecole e atomi non polari con masse simili o maggiori, quali il neon e l'ossigeno.

Tabella 3E.1

I parametri di van der Waals*

Gas	a/(bar·L²·mol⁻²)	b/(L·mol⁻¹)
Gas nobili		
elio	0,0346	$2,38 \times 10^{-2}$
neon	0,208	$1,67 \times 10^{-2}$
argon	1,355	$3,20 \times 10^{-2}$
cripton	5,193	$1,06 \times 10^{-2}$
xenon	4,192	$5,16 \times 10^{-2}$
Alogeni		
fluoro	1,171	$2,90 \times 10^{-2}$
cloro	6,343	$5,42 \times 10^{-2}$
bromo	9,75	$5,91 \times 10^{-2}$
Gas inorganici apolari		
idrogeno	0,2452	$2,65 \times 10^{-2}$
ossigeno	1,382	$3,19 \times 10^{-2}$
diossido di carbonio	3,658	$4,29 \times 10^{-2}$
Gas e vapori organici polari		
ammoniaca	4,225	$3,71 \times 10^{-2}$
acqua	5,537	$3,05 \times 10^{-2}$
monossido di carbonio	1,472	$3,95 \times 10^{-2}$
solfuro di idrogeno	4,544	$4,34 \times 10^{-2}$
Gas e vapori organici apolari		
metano	2,303	$4,31 \times 10^{-2}$
etano	5,507	$6,51 \times 10^{-2}$
propano	9,39	$9,05 \times 10^{-2}$
benzene	18,57	$11,93 \times 10^{-2}$

* All'interno di ciascuna categoria le sostanze sono ordinate secondo la massa molare crescente.

Il parametro b rappresenta il ruolo delle *repulsioni*, e lo si può immaginare indicativo del volume della singola molecola (più precisamente del volume di una mole di molecole), perché sono proprio le forze repulsive tra molecole a impedire che una di esse possa occupare lo spazio occupato dalle altre. Nella Tabella 3E.1 si può osservare che i valori di b per gli alogeni aumentano all'aumentare delle dimensioni degli atomi dell'alogeno.

Un modo per dimostrare i diversi ruoli dei due parametri è esprimere il fattore di compressione in funzione dei parametri stessi.

COME SI FA?

Innanzitutto, si esprime il fattore di compressione in funzione della pressione, ponendo $V_m = V/n$ e $V_m^{\text{ideale}} = RT/P$, da cui:

$$Z = \frac{V/n}{RT/P} = \frac{PV}{nRT}$$

Poi, si esprime l'equazione di van der Waals in funzione di P, dividendo ciascun membro per $V - nb$ e poi sottraendo an^2/V^2 da entrambi i membri:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \qquad (4)$$

Ora si sostituisce l'espressione di P nella precedente espressione di Z:

$$Z = \frac{V}{nRT} \times \left(\frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \right) = \frac{V}{V - nb} - \frac{an}{RTV}$$

Infine, dividendo numeratore e denominatore del termine scritto in blu per V si ottiene l'Equazione (5), riportata sotto.

Abbiamo ricavato la seguente espressione di Z in funzione dei parametri a e b:

$$Z = \frac{1}{1 - nb/V} - \frac{an}{RTV} \qquad (5)$$

Che cosa ci dice questa equazione? Per un gas ideale a e b valgono entrambi zero e $Z = 1$. Quando il contributo attrattivo (a) è piccolo, si può trascurare il secondo termine sulla destra; quando quello repulsivo (b) è apprezzabile, ciò rende il numeratore del primo termine minore di 1 e il termine stesso maggiore di 1. Di conseguenza, quando le repulsioni predominano, $Z > 1$. Per contro, quando il contributo repulsivo è debole (b è piccolo) e l'interazione attrattiva è forte (a è grande), allora il primo termine sulla destra è prossimo a 1 e il secondo riduce significativamente il primo. Ne deriva che, quando le attrazioni predominano, $Z < 1$.

I valori di a e di b si determinano per via sperimentale, adattando l'espressione di Z a curve come quelle riportate nella Figura 3E.1. Una volta determinati i parametri, li si può introdurre nell'equazione di van der Waals per prevedere la pressione del gas nelle condizioni in esame.

Riflessione Per quali gas nella Tabella 3E.1 ritenete che le forze attrattive siano dominanti? Quali condizioni è probabile che favoriscano questa situazione?

ESEMPIO 3E.1 **Il calcolo della pressione di un gas reale**

Si stanno studiando le proprietà fisiche di un gas destinato a essere utilizzato come refrigerante in un condizionatore. Poiché i refrigeranti sono impiegati a basse temperature e alte pressioni, non possono essere trattati come gas ideali. Una tabella dei parametri di van der Waals mostra che per un certo gas refrigerante $a = 16{,}4\ \text{bar}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ e $b = 8{,}4 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Si calcoli la pressione del gas quando 1,50 mol occupano 5,00 L a 0 °C.

PREVISIONE La Figura 3E.1 suggerisce che per la maggior parte dei gas nelle condizioni ordinarie le interazioni attrattive dominano su quelle repulsive. Quindi, dovremmo sospettare che la pressione calcolata sia più bassa rispetto a quella che compete a un gas ideale, ma di poco, perché i gas reali in genere mostrano solo piccole deviazioni dal comportamento ideale.

STRATEGIA Introduciamo i dati nell'Equazione 4 dopo avere convertito la temperatura nella scala Kelvin. Useremo R in unità che concordino con quelle date.

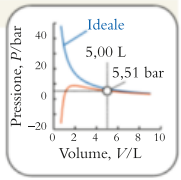
RISOLUZIONE

Dall'Equazione 4, $P = nRT(V - nb) - an^2/V^2$,

$$P = \frac{(1{,}50\ \text{mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (273\ \text{K})}{5{,}00\ \text{L} - (1{,}50\ \text{mol}) \times (8{,}4 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})} - (16{,}4\ \text{bar}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}) \times \frac{(1{,}50\ \text{mol})^2}{(5{,}00\ \text{L})^2}$$

$$= \frac{1{,}50 \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{bar}) \times 273}{5{,}00 - 1{,}50 \times 8{,}4 \times 10^{-2}} - (16{,}4\ \text{bar}) \times \frac{(1{,}50)^2}{(5{,}00)^2}$$

$$= 5{,}51\ \text{bar}$$



CONCLUSIONE Nelle stesse condizioni il gas ideale avrebbe una pressione di 6,81 bar, quindi la pressione «reale» (per lo meno quella calcolata con l'equazione di van der Waals), pari a 5,51 bar, è più piccola, come previsto.

Autoesame 3E.1A Una bombola di 10,0 L contenente 25 mol O_2 si trova in un negozio di accessori per subacquei, a 25 °C. Utilizzando i dati della Tabella 3E.1 e l'equazione di van der Waals calcolate la pressione nella bombola.

[*Risposta*: 58,7 bar]

Autoesame 3E.1B Nell'industria dell'imbottigliamento delle bibite le proprietà del diossido di carbonio sono ben conosciute. In un processo industriale, un serbatoio di 100 L contiene 20 mol CO_2 a 20 °C. Utilizzate i dati forniti dalla Tabella 3E.1 e l'equazione di van der Waals per calcolare la pressione nel serbatoio.

Esercizi correlati 3E.5, 3E.6, 3E.9, 3E.10

L'equazione viriale è un'equazione generale atta a descrivere i gas reali. L'equazione di van der Waals è una equazione di stato approssimata dei gas reali; il parametro a rappresenta il ruolo delle forze attrattive, il parametro b rappresenta il ruolo delle forze repulsive.

3E.3 La liquefazione dei gas

A basse temperature le molecole dei gas reali si muovono così lentamente che le attrazioni intermolecolari possono permettere la cattura di una molecola da parte delle altre e la conseguente adesione, anziché il libero movimento. Riducendo la temperatura al di sotto del punto di ebollizione della sostanza considerata, il gas condensa in liquido (**Figura 3E.3**).



Figura 3E.3 Il cloro può essere liquefatto a pressione atmosferica raffreddandolo a –35 °C o a temperatura più bassa. Nel pallone inferiore è stato introdotto il cloro; quello superiore contiene un tubo più stretto, pieno di ghiaccio secco e acetone a –78 °C, sul quale il cloro condensa. (W. H. Freeman, foto di Ken Karp.)

I gas possono essere liquefatti sfruttando la relazione che sussiste tra la temperatura e la velocità molecolare. La corrispondenza tra velocità molecolare inferiore e temperatura più bassa indica che rallentare le molecole equivale a raffreddare il gas. Le molecole dei gas reali possono essere rallentate traendo vantaggio dalle attrazioni che esse esercitano le une sulle altre e lasciando espandere il gas: mentre il gas si espande, le molecole sono costrette a combattere le forze attrattive, a somiglianza di una palla che si allontani dalla superficie terrestre contro l'attrazione di gravità (Figura 3E.4). In conclusione, lasciando che il gas occupi un volume maggiore e, quindi, aumentando la distanza media tra le molecole, si abbasserà la velocità molecolare media. In altre parole, purché prevalgano gli effetti attrattivi, i gas reali in espansione si raffreddano. Tale fenomeno è detto **effetto Joule-Thomson**, in onore degli scienziati che per primi lo studiarono, James Joule e William Thomson (che sarebbe più tardi divenuto Lord Kelvin), l'inventore della scala della temperatura assoluta.

L'effetto Joule-Thomson è messo a frutto in alcuni frigoriferi di produzione industriale per liquefare i gas. Si comprime il gas da liquefare per poi lasciarlo espandere passando per un foro sottile (l'ugello). Dilatandosi, il gas si raffredda e circola intorno al gas in entrata compresso (Figura 3E.5). Tale contatto raffredda ulteriormente il gas in entrata prima che si espanda a sua volta e si raffreddi ancora di più. Continuando a comprimere e a far ricircolare il gas la sua temperatura diminuisce progressivamente, fino a quando esso condensa a liquido. Se si tratta di un miscuglio, per esempio aria, successivamente sarà possibile distillare il liquido per separarne i componenti. Tale tecnica si applica alla produzione dell'azoto, dell'ossigeno, del neon, dell'argon, del cripton e dello xenon a partire dall'aria atmosferica.

> Molti gas possono essere liquefatti sfruttando l'effetto Joule-Thomson, cioè il raffreddamento causato dall'espansione.

> **O** Fanno eccezione elio e idrogeno, che manifestano interazioni attrattive debolissime e interazioni repulsive relativamente forti; a temperatura ambiente essi si espandono riscaldandosi.

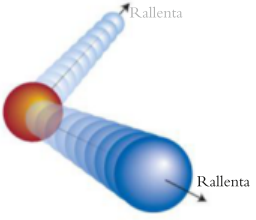


Figura 3E.4 Si può immaginare il raffreddamento causato dall'effetto Joule-Thomson come un rallentamento delle molecole (rappresentate come sfere blu) che si allontanano le une dalle altre (in questo disegno, dalla molecola di colore rosso) vincendo la forza di attrazione.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le deviazioni dal comportamento ideale sono dovute alle attrazioni tra molecole e alle loro dimensioni non nulle. Sapete che l'equazione viriale corregge la legge dei gas ideali così da fornire una descrizione migliore del comportamento dei gas reali, e che l'equazione di van der Waals è un'equazione di stato che definisce un modello di gas reale; tale equazione contiene due parametri, che tengono conto, rispettivamente, dell'effetto delle attrazioni molecolari e delle repulsioni. Inoltre, avete visto come si possono utilizzare le forze intermolecolari per liquefare un gas, sfruttando l'effetto Joule-Thomson.

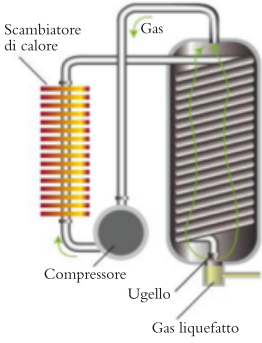


Figura 3E.5 La macchina frigorifera di Linde per liquefare i gas. Il gas compresso cede calore all'ambiente nello scambiatore (a sinistra) e percorre la serpentina (a destra). Esso viene ulteriormente raffreddato per l'effetto Joule-Thomson mentre emerge dall'ugello. Questo gas raffredda il gas in entrata e viene fatto circolare nel sistema. Alla fine la temperatura del gas in entrata è talmente bassa che esso condensa a liquido.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Spiegare sotto quali aspetti i gas reali si differenziano da quelli ideali (Paragrafo 3E.1).
- ☐ **2.** Applicare l'equazione di van der Waals al calcolo della pressione di un gas (Esempio 3E.1).
- ☐ **3.** Descrivere l'impiego dell'effetto Joule-Thomson per raffreddare un gas (Paragrafo 3E.2).

CAPITOLO 3E Esercizi

3E.1 La pressione di un campione di fluoruro di idrogeno è inferiore al previsto e, aumentando la temperatura, si innalza più rapidamente di quanto prevede la legge dei gas ideali. Suggerite una spiegazione.

3E.2 In quali condizioni di temperatura e pressione prevedete che un gas reale abbia (a) $Z < 1$; (b) $Z > 1$?

3E.3 Due palloni identici sono riempiti ciascuno con un gas a 20 °C e a 100 atm. Un pallone contiene 1 mol NH_3 e l'altro 1 mol H_2. (a) In quale pallone le molecole presentano una maggior velocità quadratica media? (b) In quale pallone le attrazioni tra le molecole sono più forti? Spiegate il vostro ragionamento.

3E.4 Due palloni identici sono riempiti ciascuno con un gas a 20 °C e a 100 atm. Un pallone contiene 1 mol NH_3 e l'altro 1 mol H_2. (a) In quale pallone si registra il maggior numero delle collisioni al secondo tra le molecole e le pareti del contenitore? (b) Per ciascun pallone stabilite se si registrerà una pressione maggiore o minore rispetto a quella prevedibile con la legge dei gas ideali. Spiegate il vostro ragionamento.

3E.5 Applicando la legge dei gas ideali calcolate la pressione a 298 K esercitata da 1,00 mol CO_2(g) racchiuse in un volume di (a) 15,0 L; (b) 0,500 L; (c) 50,0 mL. Ripetete i calcoli applicando l'equazione di van der Waals. Che cosa dicono questi calcoli circa il modo in cui l'affidabilità della legge dei gas ideali dipende dalla pressione?

3E.6 Applicando la legge dei gas ideali calcolate la pressione a 298 K esercitata da 1,00 mol H_2(g) racchiuse in un volume di (a) 30,0 L; (b) 1,00 L; (c) 50,0 mL. Ripetete i calcoli applicando l'equazione di van der Waals. Che cosa dicono questi calcoli circa il modo in cui l'affidabilità della legge dei gas ideali dipende dalla pressione?

3E.7 La tabella sottostante riporta il parametro a di van der Waals per HCl, CH_3CN, Ne e CH_4. Senza consultare la Tabella 3E.1, in base alla vostra conoscenza dei fattori che governano la grandezza di a, assegnate a ciascuno dei quattro gas il giusto valore di a. Spiegate il vostro ragionamento.

$a/(\text{bar}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	17,813	3,700	2,303	0,208
Sostanza	?	?	?	?

3E.8 La tabella che segue riporta il parametro b di van der Waals per Br_2, N_2, He e SF_6. Senza consultare la Tabella 3E.1, in base alla vostra conoscenza dei fattori che governano la grandezza di b, assegnate a ciascuno dei quattro gas il giusto valore di b. Spiegate il vostro ragionamento.

$100b/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	8,79	5,91	3,87	2,38
Sostanza	?	?	?	?

3E.9 Calcolate la pressione esercitata da 1,00 mol H_2S che si comportano (a) da gas ideale; (b) da gas di van der Waals, e che sono racchiuse nelle condizioni seguenti: (I) a 273,15 K in 22,414 L; (II) a 800 K in 60,0 L.

3E.10 Calcolate la pressione esercitata da 1,00 mol C_2H_6(etano) che si comportano (a) da gas ideale; (b) da gas di van der Waals, e che sono racchiuse nelle condizioni seguenti: (I) a 273,15 K in 1,121 L; (II) a $1{,}00 \times 10^3$ K in 40,0 L.

3E.11 Riportate in grafico la pressione in funzione del volume per 1 mol di molecole di (a) gas ideale, (b) ammoniaca e (c) ossigeno nell'intervallo che va da $V = 0{,}05$ a $V = 1{,}0$ L a 298 K. Utilizzate l'equazione di van der Waals per calcolare la pressione dei due gas reali. Confrontate i grafici e spiegate le origini di qualsiasi differenza riscontriate.

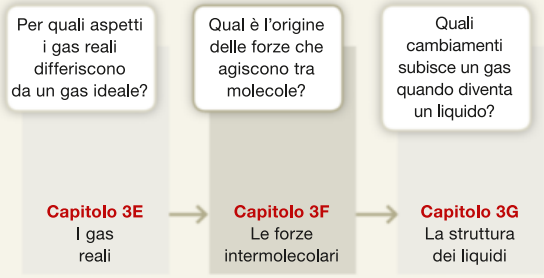
3E.12 Riportate in grafico la pressione in funzione del volume per 1 mol di di molecole di (a) gas ideale, (b) diossido di carbonio, (c) ammoniaca e (d) benzene nell'intervallo che va da $V = 0{,}1$ L a $V = 1{,}0$ L a 375 K. Utilizzate l'equazione di van der Waals per calcolare la pressione dei gas reali. Confrontate i profili delle curve e spiegate le differenze.

3E.13 (a) I parametri di van der Waals per l'elio sono $a = 3{,}46 \times 10^{-2}$ bar·L^2·mol^{-2} e $b = 2{,}38 \times 10^{-2}$ L·mol^{-1}. Calcolate il volume apparente (in pm^3) e il raggio (in pm) dell'atomo di elio quale risulta dai parametri di van der Waals. (b) Calcolate il volume dell'atomo di elio in base al raggio atomico (vedi Appendice 2D). (c) In quale rapporto stanno le due quantità? Dovrebbero risultare uguali? Discutetene.

3E.14 Dimostrate che il parametro b di van der Waals dipende dal volume molecolare, V_{mol}, secondo la relazione $b = 4N_A V_{mol}$. Trattate le molecole alla stregua di sfere di raggio r, in modo che $V_{mol} = 4/3\ \pi r^3$. La distanza tra i centri di due molecole non può essere minore di $2r$.

CAPITOLO **3F**

Le forze intermolecolari



Perché dobbiamo conoscere queste cose? La formazione dei liquidi e dei solidi e le loro proprietà sono dovute alla presenza di forze attrattive e repulsive tra molecole; è quindi di fondamentale importanza comprenderne l'origine.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo sono utilizzati i concetti di energia potenziale (*Fondamenti* A), interazioni elettrostatiche (Capitolo 2A) e polarizzabilità (Capitolo 2D). Dovete essere consapevoli dell'esistenza di cariche parziali e dei momenti di dipolo delle molecole polari (Capitolo 2E), nonché delle forze intermolecolari nei gas (Capitolo 3E).

Le molecole si attraggono a vicenda, e da questo semplice fatto scaturiscono conseguenze importanti. Se mancassero forze tra le molecole, la nostra carne si distaccherebbe dalle ossa e gli oceani sarebbero fatti di gas. Senza drammatizzare tanto, diciamo che le forze agenti tra le molecole governano le proprietà fisiche della materia macroscopica. Spiegano, per esempio, perché CO_2 è un gas, mentre SiO_2 è un solido, e perché il ghiaccio galleggia sull'acqua.

Allo stesso tempo, le molecole si respingono a vicenda e, se costrette entro piccoli spazi, resistono all'ulteriore compressione. È per questo che non sprofondiamo nel pavimento e gli oggetti hanno forma e dimensioni ben definite. Persino nei gas le repulsioni sono importanti poiché indicano che le molecole non si attraversano a vicenda ma subiscono effettive collisioni.

Nei gas, le forze intermolecolari determinano piccole deviazioni dal comportamento ideale (Capitolo 3E). Nei liquidi e nei solidi, d'altra parte, le forze che aggregano le molecole hanno importanza decisiva nel determinare le proprietà macroscopiche. Le singole molecole dell'acqua, per esempio, non congelano e non bollono, ma l'acqua in quanto tale – cioè, come materia macroscopica – lo fa, perché, congelando, le sue molecole aderiscono le une alle altre e formano una struttura tridimensionale rigida, mentre, bollendo, esse si separano formando un gas.

3F.1 Le origini delle forze intermolecolari

Le forze intermolecolari sono responsabili dell'esistenza delle diverse «fasi» della materia. Una **fase** è una forma della materia assolutamente uniforme sia per la composizione chimica sia per lo stato fisico. Gli stati fisici della materia comprendono i tre più comuni: solido, liquido e gassoso (o di vapore) presentati in *Fondamenti* A. Molte sostanze presentano più di una fase solida, con diversa organizzazione degli atomi o delle molecole. Per fare un esempio, il carbonio presenta fasi solide diverse: una è il diamante duro e trasparente, impiegato in gioielleria e nella fabbricazione di attrezzi da taglio, un'altra la grafite soffice e nera utilizzata come mina nelle matite e come lubrificante. La maggior parte dei solidi fondono, passando a liquidi, quando riscaldati. Sia i solidi sia i liquidi sono denominati **fasi condensate** perché quando un gas viene raffreddato condensa (cioè, diventa più compatto) in un liquido o in un solido. La temperatura alla quale un gas condensa dipende dall'intensità delle forze attrattive tra le sue molecole.

Tutte le interazioni interioniche e quasi tutte quelle intermolecolari sono riconducibili all'interazione elettrostatica tra due cariche (Capitolo 2A), e per tutto il capitolo ci baseremo sull'Equazione 5 di *Fondamenti* A, che esprime l'energia potenziale E_p di due cariche Q_1 e Q_2 separate dalla distanza r:

$$E_p = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)$$

Tale espressione si applica direttamente agli ioni, ma è anche alla base di tutte le altre interazioni che discuteremo, persino quelle tra molecole neutre.

O La costante dielettrica del vuoto o permettività elettrica del vuoto, ε_0 (epsilon zero) è una costante fondamentale che vale $8{,}854 \times 10^{-12}\ J^{-1}\cdot C^2\cdot m^{-1}$.

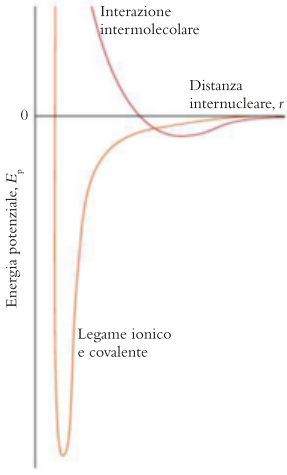


Figura 3F.1 La dipendenza dalla distanza dell'energia potenziale dell'interazione tra atomi o ioni che dà origine a un legame (linea arancione inferiore) e dell'interazione che non dà origine a un legame (linea rossa superiore). Si noti la profonda buca di energia potenziale indice della formazione del legame. L'avvallamento nella linea superiore indica che, anche quando gli atomi e le molecole non formano un legame, le forze attrattive comportano una diminuzione dell'energia delle particelle.

Tabella 3F.1
Interazioni tra ioni e tra molecole*

Tipo di interazione	Dipendenza di E_p	Energia tipica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Specie interagenti
Ione-ione	$-\lvert z\rvert^2/r$	250	Solo ioni
Ione-dipolo	$-\lvert z\rvert\mu/r^2$	15	Ioni e molecole polari
Dipolo-dipolo	$-\mu_1\mu_2/r^3$	2	Molecole polari ferme
	$-\mu_1\mu_2/r^6$	0,3	Molecole polari rotanti
Dipolo-dipolo indotto	$-\mu_1^2\alpha_2/r^6$	2	Almeno una molecola deve essere polare
London (dispersione)†	$-\alpha_1\alpha_2/r^6$	2	Tutti i tipi di molecole e ioni
Legame a idrogeno‡		20	Molecole contenenti un legame N—H, O—H, F—H

* La forza totale sperimentata da una specie è la somma delle forze alle quali essa può trovarsi soggetta. Nell'espressione, r è la distanza tra i centri delle particelle interagenti, z è il numero di cariche di uno ione, μ è il momento di dipolo elettrico, e α è la polarizzabilità.
† Nota anche come interazione dipolo indotto-dipolo indotto. Le interazioni che sono proporzionali a $1/r^6$ sono note nel loro insieme come interazioni di van der Waals.
‡ Il legame a idrogeno dovrebbe essere considerato un'interazione da contatto.

La Figura 3F.1 rappresenta una **curva di energia potenziale molecolare**, cioè un grafico che mostra la variazione dell'energia potenziale di una coppia di molecole in funzione della distanza tra i loro centri. In un caso le molecole reagiscono tra loro formando un legame; nell'altro non si formano legami. In ogni caso, l'energia potenziale inizialmente diminuisce quando le molecole molto distanti tra loro si avvicinano, a indicare la prevalenza delle forze attrattive. Tuttavia, quando la distanza diventa molto piccola, le repulsioni divengono improvvisamente dominanti e l'energia potenziale si impenna verso valori elevati. I profili delle due curve sono simili, ma nel caso delle interazioni intermolecolari senza formazione di legami la profondità della buca di potenziale è molto minore e il minimo si raggiunge a distanze maggiori rispetto alla situazione nella quale si instaurano legami.

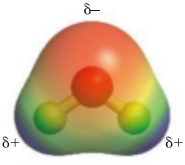
Esistono diversi tipi di interazioni: tra ioni e altri ioni, tra ioni e molecole neutre, e tra molecole neutre e altre molecole neutre. Tutte queste differenti interazioni e le loro tipiche forze di legame sono riassunte nella Tabella 3F.1 e verranno discusse in modo più approfondito nei paragrafi seguenti. Si noti che le interazioni interioniche sono molto più forti di quelle esistenti tra molecole o tra dipoli. A loro volta, i legami covalenti sono molto più forti di tutti i tipi di interazioni intermolecolari, come risulta evidente dal confronto tra la Tabella 3F.1 e la Tabella 2D.2

Le fasi condensate si formano quando le forze attrattive tra le particelle le costringono ad aggregarsi; le repulsioni dominano a breve distanza.

3F.2 Le forze ione-dipolo

Quando un solido ionico è posto in acqua, un certo numero di molecole del solvente circonda ciascuno ione sulla superficie e lo separa dagli altri ioni; in tal modo, progressivamente, l'acqua dissolve il solido. Le cariche parziali sulle molecole d'acqua che circondano gli ioni sostituiscono le cariche degli ioni adiacenti nel solido, cosicché esso si dissolve con una variazione minima di energia.

Questa adesione delle molecole d'acqua alle particelle del soluto, che interessa in special modo ma non esclusivamente gli ioni, si chiama **idratazione**. L'idratazione degli ioni è dovuta al carattere polare della molecola di H_2O (**1**). La carica parziale negativa sull'atomo O viene attratta dai cationi, le cariche



1

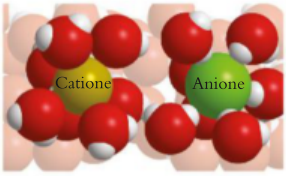


Figura 3F.2 In acqua gli ioni sono idratati. A sinistra, un catione è circondato da molecole d'acqua che hanno l'atomo di ossigeno, con carica parziale negativa, rivolto verso lo ione. A destra, un anione è circondato da molecole di acqua che hanno gli atomi di idrogeno, dotati di carica parziale positiva, rivolti verso lo ione.

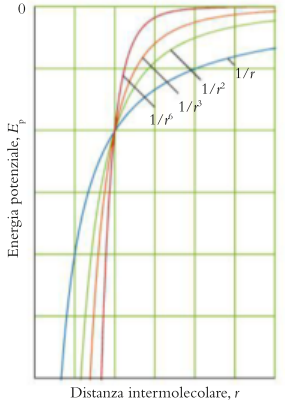
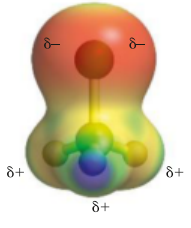


Figura 3F.3 La dipendenza dalla distanza dell'energia potenziale dell'interazione tra ioni (in blu), tra ioni e dipoli (in verde), tra dipoli fermi (in arancione), e tra dipoli rotanti (in rosso).
Grafico interattivo 3F.3



2

parziali positive sugli atomi H sono invece respinte. È perciò prevedibile che le molecole dell'acqua si aggreghino intorno ai cationi con gli atomi O orientati verso l'interno e quelli H verso l'esterno (Figura 3F.2, a sinistra). Intorno agli anioni ci si può attendere l'inverso: gli atomi H recano carica parziale positiva e saranno attratti dalla carica negativa dell'anione (Figura 3F.2, a destra). Traendo origine dall'interazione tra lo ione e le cariche parziali della molecola polare dell'acqua, l'idratazione esemplifica l'**interazione ione-dipolo**.

L'energia potenziale di interazione tra la piena carica dello ione e le due cariche parziali della molecola polare è proporzionale a $-|z|\mu/r^2$ (Tabella 3F.1), dove z rappresenta il numero di cariche dello ione e μ il momento di dipolo elettrico della molecola polare. Il segno negativo indica che l'energia potenziale dello ione e delle molecole di solvente che lo circondano *si abbassa* in virtù della loro interazione, il che significa che vi è attrazione.

Riflessione Quali altri solventi potrebbero dar luogo a forti interazioni ione-dipolo, analoghe a quelle cui partecipa l'acqua?

L'interazione ione-dipolo risulta significativa solo quando le molecole polari si trovano vicinissime allo ione. Anche così le forze ione-dipolo sono più deboli delle attrazioni interioniche, perché il momento di dipolo della molecola polare deriva soltanto da cariche parziali. Per di più lo ione attratto dalla carica parziale esistente a una estremità della molecola viene contemporaneamente respinto dalla carica parziale posta all'altra estremità e i due effetti in parte si elidono. A distanze elevate, le due cariche parziali si trovano quasi alla stessa distanza dallo ione e la compensazione è pressoché completa: per questa ragione l'energia potenziale dell'interazione tra una carica puntiforme e un dipolo diminuisce più rapidamente con la distanza ($1/r^2$) rispetto all'interazione tra due cariche puntiformi ($1/r$) (Figura 3F.3).

A determinare la misura dell'idratazione sono sia le dimensioni dello ione sia il controllo che esso è capace di esercitare sulle cariche. La forza delle interazioni ione-dipolo è tanto maggiore quanto più il dipolo può avvicinarsi allo ione. Di conseguenza, i cationi più piccoli si idratano di più di quelli grandi. Di fatto litio e sodio formano comunemente sali idrati, mentre potassio, rubidio e cesio, con i loro cationi di maggiori dimensioni, non lo fanno. Si può constatare l'effetto della carica sull'entità dell'idratazione confrontando i cationi di bario e di potassio, dotati di raggio comparabile (135 pm per Ba^{2+}, 138 pm per K^+). I sali di potassio non sono idrati in misura apprezzabile, mentre quelli di bario sono spesso idrati. La differenza può essere ricondotta alla più elevata carica ionica del bario.

Le interazioni ione-dipolo sono forti nel caso di ioni piccoli e di carica elevata; una conseguenza è che i cationi piccoli e molto carichi risultano spesso idrati anche nei composti.

3F.3 Le forze dipolo-dipolo

Prendiamo ora in considerazione le interazioni tra molecole polari. Un esempio di molecola polare è il clorometano, CH_3Cl, che reca una carica parziale negativa su Cl e una positiva distribuita sugli atomi H (**2**). Nel clorometano solido, la disposizione delle molecole presenta energia bassa se l'atomo Cl di una molecola di CH_3Cl è vicino all'estremità CH_3 della molecola adiacente (Figura 3F.4).

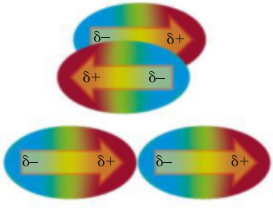


Figura 3F.4 Le molecole polari si attraggono reciprocamente in virtù dell'interazione tra le cariche parziali dei loro dipoli elettrici (rappresentati dalle frecce). Entrambe le orientazioni mostrate (fianco-fianco o testa-coda) presentano una minore energia rispetto a una distribuzione casuale di orientazioni reciproche.

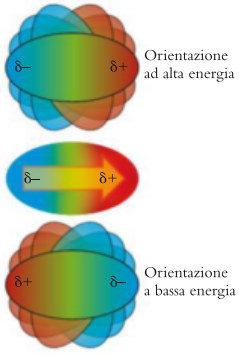


Figura 3F.5 Una molecola polare che si trovi a ruotare in prossimità di un'altra molecola polare trascorre più tempo nell'orientazione di energia minore (in basso) che rende massime le attrazioni, perciò l'interazione risultante è attrattiva, ma meno di quanto sarebbe se le molecole non fossero in rotazione.

L'interazione tra dipoli, e in particolare quella tra le loro cariche parziali, si chiama **interazione dipolo-dipolo**; l'energia potenziale risultante, per molecole polari ferme in un solido, è proporzionale a $-\mu^2/r^3$ se le molecole sono identiche e a $-\mu_1\mu_2/r^3$ se sono diverse (Tabella 3F.1). Osservate che, quanto maggiore è la polarità delle molecole, tanto più forti sono le interazioni tra loro. Essendo funzione di $1/r^3$, la forza delle interazioni è legata alla distanza più di quanto lo siano le interazioni ione-dipolo: se si raddoppia la distanza tra le molecole, la forza della loro interazione si riduce di un fattore $2^3 = 8$. La ragione di questo rapidissimo decremento dell'interazione ione-dipolo risiede nel fatto che le cariche parziali opposte su *ciascuna* molecola sembrano annullarsi con l'aumentare della distanza tra le molecole, mentre nell'interazione tra una carica puntiforme e un dipolo sembrano annullarsi solo le cariche parziali del dipolo.

Immaginiamo ora di potere osservare la stessa molecola del clorometano nello stato gassoso, dove essa e le sue vicine ruotano rapidamente (**Figura 3F.5**). Se la rotazione fosse perfettamente libera, le attrazioni tra cariche contrarie e le repulsioni tra cariche omologhe si eliderebbero, dando luogo a un'interazione complessiva nulla. Nella realtà, invece, le molecole adiacenti in rotazione indugiano leggermente in orientazioni energeticamente favorevoli (con le estremità di carica contraria adiacenti), quindi le interazioni attrattive tra cariche parziali opposte hanno, sia pure di poco, il sopravvento sulle interazioni repulsive tra cariche parziali omologhe. In conclusione, allo stato gassoso sussiste una debole attrazione netta tra molecole in rotazione, e si constata che in questo caso l'energia potenziale è proporzionale a $1/r^6$ (vedi Tabella 3F.1). Raddoppiando tale distanza, la forza tra molecole polari diminuisce di $2^6 = 64$ volte, e ciò implica che le interazioni dipolo-dipolo tra molecole in rotazione abbiano effetti significativi solo se le molecole sono vicinissime.

Si può ora cominciare a comprendere perché il modello cinetico renda così bene conto delle proprietà dei gas (Capitolo 3D): per la maggior parte del tempo le molecole dei gas ruotano quasi liberamente e si trovano molto distanti, e ciò fa sì che le interazioni tra di esse siano debolissime. Le molecole ruotano anche in fase liquida (propriamente, lo fanno muovendosi a scatti, anziché quasi liberamente), ma sono più vicine tra loro che in fase di gas, e conseguentemente le interazioni dipolo-dipolo sono molto più forti. Poiché la separazione di molecole tra le quali agiscono forti attrazioni richiede una gran quantità di energia, le sostanze con forti attrazioni intermolecolari presentano elevate temperature di ebollizione.

A A una molecola di piccole dimensioni basta circa 1 ps per compiere una rivoluzione completa in fase gassosa.

ESEMPIO 3F.1 **La previsione del punto di ebollizione basata sulle interazioni dipolo-dipolo**

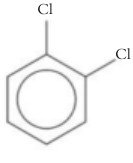
Immaginate di essere impegnati in una sintesi organica e di dover sostituire il solvente con uno dotato di un punto di ebollizione più elevato. Tra il *p*-diclorobenzene (**3**) e l'*o*-diclorobenzene (**4**), quale dovrebbe presentare il punto di ebollizione più elevato?

STRATEGIA Quando due composti hanno momento di dipolo differente ma sono simili per ogni altro verso, prevediamo che le molecole dotate di momento di dipolo più elevato debbano interagire più fortemente, quindi assegneremo il punto di ebollizione più alto al composto maggiormente polare. Per stabilire se una molecola sia o meno polare si determina se i momenti di dipolo dei legami si elidono, come spiegato nel Capitolo 2E.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che la polarità di un gruppo C—H sia molto più bassa di quella di un gruppo C—Cl e quindi abbia un effetto così scarso sulla polarità della molecola da poter essere trascurato.



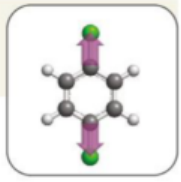
3 *p*-Diclorobenzene



4 *o*-Diclorobenzene

RISOLUZIONE

Poiché nel *p*-diclorobenzene i due legami C—Cl sono situati agli antipodi dell'anello, i loro momenti di dipolo si elidono, dando luogo a una molecola complessivamente apolare.



La molecola dell'*o*-diclorobenzene è polare, perché i due dipoli di legame C—Cl non si elidono. Ciò induce a prevedere che l'*o*-diclorobenzene abbia punto di ebollizione più alto del *p*-diclorobenzene apolare.



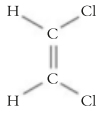
CONCLUSIONE I valori sperimentali risultano 180 °C per l'*o*-diclorobenzene e 174 °C per il *p*-diclorobenzene.

Autoesame 3F.1A Quale, tra *cis*-dicloroetene (**5**) e *trans*-dicloroetene (**6**), avrà il punto di ebollizione più alto?

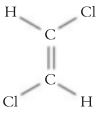
[*Risposta*: *cis*-Dicloroetene]

Autoesame 3F.1B Quale, tra 1,1-dicloroetene (**7**) e *trans*-dicloroetene, avrà punto di ebollizione più alto?

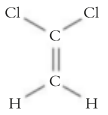
Esercizi correlati 3F.5-3F.8



5 *cis*-Dicloroetene



6 *trans*-Dicloroetene



7 1,1-Dicloroetene

Le molecole polari partecipano a interazioni dipolo-dipolo, attraverso l'attrazione tra le cariche parziali delle loro molecole. Le interazioni dipolo-dipolo sono più deboli delle forze agenti tra ioni e declinano rapidamente con la distanza, specialmente nelle fasi liquida e gassosa, in cui le molecole ruotano.

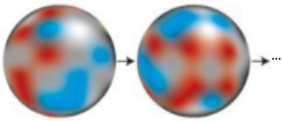


Figura 3F.6 La nube elettronica intorno a un atomo è simile a una nebbia in continuo movimento, con regioni di durata istantanea che presentano aumentata o diminuita densità elettronica.

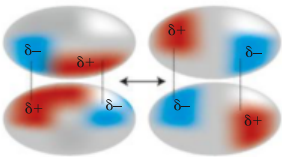


Figura 3F.7 Rapide fluttuazioni della distribuzione elettronica in due molecole contigue generano due momenti di dipolo elettrici istantanei che si attraggono a vicenda. Le fluttuazioni continuano, ma ciascun nuovo assetto in una molecola induce nell'altra un assetto che sfocia nell'attrazione reciproca.

3F.4 Le forze di London

Interazioni attrattive sono state trovate anche tra molecole apolari. La prova di queste interazioni sta nel fatto che i gas nobili (i quali, essendo monoatomici, sono inevitabilmente apolari) si possono liquefare. Del resto anche molti composti apolari, per esempio gli idrocarburi che compongono le benzine, sono liquidi.

A prima vista sembrerebbe non esistere alcuna possibilità che molecole apolari si attraggano. La spiegazione di questo comportamento risiede nel modo in cui gli elettroni sono distribuiti in una molecola. Teniamo innanzitutto presente che tutte le rappresentazioni della distribuzione elettronica e della carica costruite con la grafica computerizzata sono valori *medi* (per esempio le strutture **1** e **2**). In una molecola apolare o in un singolo atomo, gli elettroni appaiono distribuiti simmetricamente. Di fatto, però, a ogni istante, le nubi elettroniche degli atomi e delle molecole non sono uniformi (Figura 3F.6) e, se potessimo eseguire un'istantanea di una molecola, la distribuzione elettronica ci apparirebbe come una sorta di nebbia vorticosa. In un certo istante, gli elettroni possono ammassarsi in una parte della molecola lasciando altrove il nucleo parzialmente esposto e, un istante dopo, l'accumulo elettronico può essere in un'altra posizione. Di conseguenza, una regione della molecola avrà una temporanea carica parziale negativa e un'altra una carica parziale positiva altrettanto temporanea; un istante dopo, circa 10^{-16} secondi dopo, le cariche potrebbero invertirsi o localizzarsi provvisoriamente altrove. Anche una molecola apolare può dunque manifestare un **momento di dipolo istantaneo**, cioè una temporanea separazione dipolare di carica (Figura 3F.7).

Un momento di dipolo istantaneo di una molecola distorce la nube elettronica di una molecola contigua e genera anche in essa un momento di dipolo temporaneo: i due momenti di dipolo istantanei si attraggono. Un attimo più tardi la

nube elettronica vorticosa della prima molecola genera un momento di dipolo orientato diversamente, ma il nuovo dipolo induce un momento di dipolo nella seconda molecola, che continua dunque a essere attratta dall'altra. In altre parole, pur passando continuamente il momento di dipolo di una molecola da una orientazione all'altra, il momento di dipolo indotto della seconda molecola lo segue fedelmente, e tra le due molecole si esercita un'attrazione netta, che prende il nome di **forza di dispersione di London** o, più comunemente, **interazione di London**. Essa agisce tra *tutte* le molecole e *tutti* gli atomi indistintamente, ed è l'unica a esercitarsi tra le molecole apolari e nei gas monoatomici.

La forza dell'interazione di London dipende dalla **polarizzabilità**, α, delle molecole, vale a dire dalla facilità con la quale possono esserne distorte le nubi elettroniche. Come descritto nel Capitolo 2D, le molecole altamente polarizzabili sono quelle in cui le cariche nucleari esercitano scarso controllo sugli elettroni circostanti, forse a seguito delle elevate dimensioni atomiche e dell'elevata distanza tra gli elettroni e il nucleo o perché gli elettroni di valenza sono ben schermati dagli elettroni più interni. Si possono verificare considerevoli fluttuazioni della densità elettronica e, quindi, molecole di questo tipo acquistano momenti di dipolo istantanei elevati e manifestano intense interazioni di London.

Il calcolo dettagliato mostra che l'energia potenziale dell'interazione di London varia in funzione di $-\alpha^2/r^6$ quando le molecole sono uguali, e secondo $-\alpha_1\,\alpha_2/r^6$ quando le molecole sono diverse (vedi Tabella 3F.1). Al pari dell'energia potenziale delle interazioni dipolo-dipolo tra molecole in rotazione, anche l'energia potenziale dell'interazione di London declina rapidissimamente con la distanza. La forza dell'interazione aumenta con la polarizzabilità delle molecole interagenti. Poiché una molecola grande e con molti elettroni è più polarizzabile di una molecola piccola dotata di pochi elettroni, la prima darà origine a interazioni di London più forti (Figura 3F.8).

Ora possiamo capire perché gli alogeni vadano dallo stato gassoso (F_2 e Cl_2) a quello liquido (Br_2) e, infine, al solido (I_2) a temperatura ordinaria: le molecole di questi elementi possiedono un numero crescente di elettroni, quindi la loro polarizzabilità e, di conseguenza, le interazioni di London cui danno origine, aumentano scendendo lungo il gruppo. L'aumento di intensità delle forze di London è sorprendente ove si sostituiscano agli atomi di idrogeno atomi più pesanti. Il metano bolle a –16 °C, mentre il tetraclorometano (tetracloruro di carbonio, CCl_4) ha molti più elettroni, ed è un liquido che bolle a 77 °C (Tabella 3F.2). Il tetrabromometano, CBr_4, possiede ancora più elettroni: a temperatura ambiente è un solido che fonde a 94 °C e bolle a 190 °C.

O La forza di dispersione di London deve il suo nome al fisico tedesco-americano Fritz London, che determinò l'esistenza di forze di dispersione tra atomi dei gas nobili.



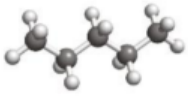
Figura 3F.8 Questi idrocarburi mostrano come le forze di London si intensifichino con la massa molare. Il pentano è un liquido mobile (a sinistra); il pentadecano, $C_{15}H_{32}$, un liquido viscoso (al centro); l'ottadecano, $C_{18}H_{38}$, un solido di consistenza cerosa (a destra). In qualche misura l'effetto crescente delle forze intermolecolari viene esaltato dall'attitudine che le molecole a lunga catena manifestano ad aggrovigliarsi tra loro. (W. H. Freeman, fotografia di Ken Karp.)

Tabella 3F.2

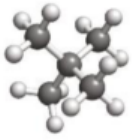
Punti di fusione e punti di ebollizione di alcune sostanze*

Sostanza	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)
Gas nobili		
He	−270 (3,5 K)†	−269 (4,2 K)
Ne	−249	−246
Ar	−189	−186
Kr	−157	−153
Xe	−112	−108
Alogeni		
F_2	−220	−188
Cl_2	−101	−34
Br_2	−7	59
I_2	114	184
Alogenuri di idrogeno		
HF	−93	20
HCl	−114	−85
HBr	−89	−67
HI	−51	−35
Specie inorganiche con molecole piccole		
H_2	−259	−253
N_2	−210	−196
O_2	−218	−183
H_2O	0	100
H_2S	−86	−60
NH_3	−78	−33
CO_2	–	−78s
SO_2	−76	−10
Composti organici		
CH_4	−182	−162
CF_4	−150	−129
CCl_4	−23	77
C_6H_6	6	80
CH_3OH	−94	65
Glucosio	142	d
Saccarosio	184d	–

* Abbreviazioni: s, il solido sublima; d, il solido si decompone.
† Sotto pressione.



8 Pentano, C_5H_{12}



9 2,2-Dimetilpropano, $C(CH_3)_4$

L'intensità delle forze di London dipende anche dalla forma molecolare. Sia il pentano (**8**) sia il 2,2-dimetilpropano (**9**), per fare un esempio, hanno formula molecolare C_5H_{12}, quindi possiedono il medesimo numero di elettroni. I loro punti di ebollizione, tuttavia, sono differenti (rispettivamente 36 °C e 10 °C). Le molecole del pentano sono relativamente lunghe e hanno forma di bastoncelli. Le cariche parziali istantanee presenti su molecole a bastoncello adiacenti possono interagire fortemente, mentre quelle su molecole più rotondeggianti, quali il 2,2-dimetilpropano, non riescono ad avvicinarsi abbastanza, dato che solo una piccola regione di ciascuna molecola può stabilire il contatto (**Figura 3F.9**). Per effetto della forte dipendenza dalla distanza, a parità di numero di elettroni le interazioni tra molecole lineari sono più forti di quelle tra molecole sferiche.

Strettamente affine all'interazione di London è l'**interazione dipolo-dipolo indotto**, nella quale una molecola polare interagisce con una molecola apolare (pensiamo all'ossigeno disciolto nell'acqua). Come l'interazione di London, l'interazione dipolo-dipolo indotto è dovuta alla capacità di una molecola di suscitare un momento di dipolo in un'altra, ma in questo caso la molecola che lo induce possiede a sua volta un momento permanente. L'energia potenziale dell'interazione è, ancora una volta, inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza .

Come riepilogato dalla Tabella 3F.1, le energie potenziali delle interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari in rotazione e in fase gassosa, delle interazioni di London e delle interazioni dipolo-dipolo indotto dipendono tutte dalla sesta potenza dell'inverso della distanza. Queste interazioni sono note nel loro insieme come **interazioni di van der Waals**, da Johannes van der Waals, lo scienziato olandese che le studiò in dettaglio.

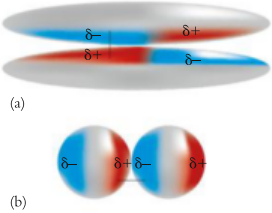


Figura 3F.9 (a) I momenti dipolari istantanei di due molecole a bastoncello contigue tendono ad avvicinarsi e interagiscono fortemente su un'ampia regione della molecola, come indicato dalle linee tratteggiate verticali. (b) Quelli di due molecole sferiche contigue tendono a distanziarsi di più e interagiscono debolmente solo su una ristretta regione molecolare.

ESEMPIO 3F.2 **L'andamento del punto di ebollizione**

I chimici spesso indagano sulle proprietà fisiche analizzandone l'andamento in molecole strettamente correlate. Si spieghi l'andamento del punto di ebollizione tra gli alogenuri di idrogeno: HCl, −85 °C; HBr, −67 °C; HI, −35 °C.

STRATEGIA A forze intermolecolari più intense corrispondono punti di ebollizione più elevati. I momenti di dipolo e, quindi, la forza delle interazioni dipolo-dipolo, aumentano con la polarità del legame H—X e, perciò, con la differenza di elettronegatività tra l'idrogeno e l'atomo di alogeno. L'intensità delle forze di London aumenta con il numero degli elettroni. Sulla base dei dati stabilite qual è l'effetto predominante.

RISOLUZIONE I dati della Figura 2D.2 mostrano che la differenza di elettronegatività diminuisce da HCl a HI, per cui diminuiscono corrispondentemente i momenti di dipolo. Ne consegue che anche le forze dipolo-dipolo diminuiscono, un andamento che farebbe pensare che anche il punto di ebollizione diminuisca da HCl a HI. La previsione contraddice i dati, quindi occorre prendere in esame le forze di London. Il numero degli elettroni aumenta da HCl a HI, il che fa aumentare le forze di London. Quindi il punto di ebollizione dovrebbe aumentare da HCl a HI, in accordo con i dati. L'analisi lascia intuire che in queste molecole le forze di London prevalgono sulle interazioni dipolo-dipolo.

Autoesame 3F.2A Giustificate l'andamento del punto di ebollizione tra i gas nobili, che cresce dall'elio allo xenon.
[*Risposta*: L'intensità dell'interazione di London aumenta con il numero degli elettroni]

Autoesame 3F.2B Suggerite la ragione per la quale il trifluorometano, CHF_3, ha punto di ebollizione più alto del tetrafluorometano, CF_4.

Esercizi correlati 3F.15, 3F.16, 3F.19

L'interazione di London è dovuta all'attrazione tra dipoli elettrici istantanei su molecole adiacenti e agisce tra tutti i tipi di molecole; la sua intensità aumenta con il numero degli elettroni sulla molecola considerata e si aggiunge a qualsiasi interazione dipolo-dipolo. Le molecole polari attraggono anch'esse quelle apolari per effetto di deboli interazioni dipolo-dipolo indotto.

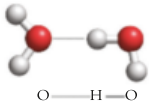
3F.5 Il legame a idrogeno

L'interazione di London è «universale», nel senso che vale per tutte le molecole, quale che sia la loro identità. Analogamente l'interazione dipolo-dipolo dipende soltanto dalla polarità della molecola, indipendentemente dalla sua identità chimica. Tuttavia, esiste un'altra fortissima interazione intermolecolare che risulta specifica delle molecole contenenti atomi di idrogeno legati ad alcuni tipi di elementi.

Si può sospettare l'esistenza di una particolare interazione quando si riporta in grafico il punto di ebollizione dei comuni composti binari idrogenati degli elementi dei gruppi da 14 a 17 (Figura 3F.10). L'andamento mostrato dal gruppo 14 è quello prevedibile per composti simili i quali differiscono per il numero degli elettroni: il punto di ebollizione aumenta scendendo lungo il gruppo perché aumenta il numero degli elettroni. Tuttavia, ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno manifestano un comportamento anomalo, e il loro punto di ebollizione eccezionalmente elevato lascia intuire che tra le loro molecole intervengano forze attrattive inusitatamente intense.

La forte interazione responsabile dell'elevato punto di ebollizione di queste sostanze e di alcune altre è il **legame a idrogeno**, un'attrazione intermolecolare nella quale un atomo di idrogeno legato a un atomo piccolo e fortemente elettronegativo, specificamente N, O o F, è attratto da una coppia di elettroni solitaria di un altro atomo N, O o F (**10**).

Per capire come prende corpo un legame a idrogeno immaginiamo ciò che avviene quando una molecola di acqua si avvicina a un'altra. Ciascun legame O—H è polare e l'atomo elettronegativo O esercita una forte attrazione sugli elettroni del legame, per cui il protone rimane pressoché privo di «schermo». La piccola dimensione e la sua carica parziale positiva gli consentono di avvicinarsi molto a una delle coppie solitarie presenti sull'atomo O di un'altra molecola di acqua. La coppia solitaria e la carica parziale positiva si attraggono fortemente e generano il legame a idrogeno. Questo è più intenso quando l'atomo di idrogeno si trova allineato con i due atomi di ossigeno. Il legame a idrogeno si denota con un trattino punteggiato, perciò quello tra due atomi di O si indica con O—H···O. La lunghezza del legame O—H è 101 pm, la distanza O···H è alquanto superiore: nel ghiaccio è di 175 pm. La formazione di legami a idrogeno è possibile per HF e per qualsiasi molecola che contenga un legame N—H oppure O—H.



10 Legame a idrogeno (nell'acqua)

Autoesame 3F.3A Quali dei seguenti collegamenti intermolecolari si possono costruire tramite un legame a idrogeno? (a) CH_3NH_2 con CH_3NH_2; (b) CH_3OCH_3 con CH_3OCH_3; (c) HBr con HBr.

[*Risposta*: Solo in (a) vi è un H direttamente legato a N, O o F.]

Autoesame 3F.3B Quali delle seguenti molecole possono partecipare a legami a idrogeno con altre del medesimo composto? (a) CH_3OH; (b) PH_3; (c) HClO (che ha la struttura Cl—O—H).

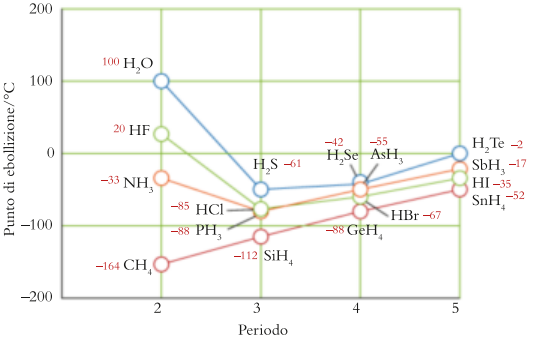
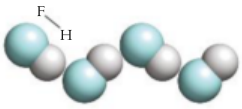
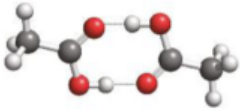


Figura 3F.10 Il punto di ebollizione della maggior parte degli idruri molecolari degli elementi del blocco *p* manifesta un aumento regolare con la massa molare nell'ambito di ciascun gruppo. Tuttavia tre composti (ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno) si collocano sorprendentemente al di fuori di questo andamento.



11 Fluoruro di idrogeno, $(HF)_n$



12 Dimero dell'acido acetico



Figura 3F.11 La vegetazione, perfino gli immensi alberi qui raffigurati, si mantiene eretta grazie ai poderosi legami a idrogeno che esistono tra le molecole nastriformi della cellulosa che costituiscono la maggior parte della sua massa. (J.A. Kraulis/Masterfile.)

Quando può formarsi, il legame a idrogeno è talmente forte, circa il 10% della forza di un comune legame covalente, da predominare su tutti gli altri tipi di interazioni intermolecolari. Esso è sufficientemente forte da sopravvivere anche nel vapore di talune sostanze. Il fluoruro di idrogeno liquido, per esempio, contiene catene a zig-zag di molecole di HF (**11**), e il vapore contiene brevi frammenti delle catene e anelli $(HF)_6$. Il vapore dell'acido acetico, CH_3COOH, contiene **dimeri**, cioè coppie di molecole collegate da due legami a idrogeno (**12**).

I legami a idrogeno hanno un ruolo fondamentale nel mantenimento della forma delle molecole biologiche. La forma di una molecola proteica è governata in larga misura dai legami a idrogeno; una volta che questi siano stati scissi, la delicata organizzazione della molecola perde la propria funzione. Quando cuociamo un uovo, l'albume diviene lattiginoso, perché all'aumentare della temperatura le molecole si muovono più rapidamente e il loro moto più energico scinde i legami a idrogeno tra le sue proteine, che collassano in un assemblamento caotico. Gli alberi si mantengono diritti grazie ai legami a idrogeno (Figura 3F.11). Le molecole della cellulosa (dotate di numerosi gruppi —OH) possono instaurare tra loro un gran numero di legami a idrogeno, e la forza del legno è dovuta in gran parte alla forza dei legami a idrogeno tra le molecole contigue della cellulosa, di forma simile a lunghi nastri. I legami a idrogeno sono sufficientemente forti da unire anche le due catene del DNA, ma sono molto più deboli dei normali legami covalenti e durante la divisione cellulare cedono, senza influire sui legami covalenti presenti all'interno del filamento.

Il legame a idrogeno, che si verifica quando atomi di idrogeno sono legati all'ossigeno, all'azoto o al fluoro, costituisce il tipo più forte di interazione intermolecolare.

3F.6 Le repulsioni

Quando le molecole (o gli atomi che non formano legami) giungono a essere molto vicine, si respingono a vicenda. Questa repulsione, che è responsabile della ripida impennata dell'energia potenziale mostrata a sinistra nella Figura 3F.1, può essere ricondotta al principio di esclusione di Pauli (vedi Capitolo 3E). Per rendercene conto, esaminiamo due atomi di He che si avvicinano reciprocamente. A breve distanza, i loro orbitali atomici 1*s* si sovrappongono per formare un orbitale molecolare legante e un orbitale molecolare antilegante. Due dei quattro elettroni forniti dai due atomi occupano l'orbitale legante di energia minore; il principio di esclusione di Pauli impone che i restanti due elettroni occupino l'orbitale antilegante. Come si è visto nel Capitolo 2G, un orbitale antilegante aumenta l'energia leggermente più di quanto un orbitale legante non la diminuisca, per cui l'effetto complessivo è un aumento dell'energia man mano che i due atomi fondono l'uno nell'altro. L'effetto aumenta bruscamente con il diminuire della distanza perché la sovrapposizione tra gli orbitali atomici aumenta molto rapidamente quando si avvicinano. Lo stesso effetto di repulsione si verifica per tutte le molecole nelle quali gli atomi hanno gusci pieni, anche se il dettaglio degli orbitali leganti e antileganti che essi formano può risultare molto più complicato.

La densità elettronica di tutti gli orbitali atomici e degli orbitali molecolari che essi formano diminuisce esponenzialmente verso lo zero a grande distanza dai nuclei, per cui possiamo attenderci che la sovrapposizione tra gli orbitali di molecole vicine, e quindi la repulsione, dipenda esponenzialmente dalla distanza che le separa. Come conseguenza, le repulsioni tra le molecole si manifestano solo quando le due molecole sono molto vicine, ma a quel punto aumentano bruscamente. Questo tipo di dipendenza dalla distanza è la ragione per cui gli oggetti che ci circondano hanno forme ben definite.

Le repulsioni intermolecolari sono dovute alla sovrapposizione degli orbitali delle molecole che si avvicinano e al rispetto delle condizioni imposte dal principio di esclusione di Pauli.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le forze attrattive tra le cariche parziali delle molecole, permanenti o temporanee che siano, le tengono unite, dando luogo a fasi condensate. Avete anche esaminato il legame a idrogeno, che è l'interazione più forte tra quelle senza formazione di legami. Infine avete visto che quando le molecole o gli atomi sono molto ravvicinati, l'energia potenziale aumenta bruscamente, e come conseguenza si generano forze repulsive.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Prevedere la forza relativa delle interazioni ione-dipolo e dipolo-dipolo (Paragrafi 3F.2 e 3F.3).
- ☐ **2.** Spiegare l'origine delle forze di London e il loro variare con la polarizzabilità dell'atomo e le dimensioni e la forma della molecola (Paragrafo 3F.4).
- ☐ **3.** Prevedere l'ordine relativo dei punti di ebollizione di due sostanze in base alla consistenza delle forze intermolecolari (Esempi 3F.1 e 3F.2).
- ☐ **4.** Riconoscere le molecole in grado di prendere parte a legami a idrogeno (Autoesame 3F.3).
- ☐ **5.** Spiegare perché gli oggetti solidi hanno dimensioni e forma definite (Paragrafo 3F.6).

CAPITOLO 3F Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con  richiedono il calcolo differenziale.

3F.1 Identificate il tipo di forze intermolecolari che potrebbero insorgere tra le molecole di ciascuna delle sostanze seguenti: (a) NH_2OH; (b) CBr_4; (c) H_2SeO_4; (d) SO_2.

3F.2 Identificate il tipo di forze intermolecolari che potrebbero insorgere tra le molecole di ciascuna delle sostanze seguenti: (a) H_2S; (b) SiH_4; (c) N_2H_4; (d) CHF_3.

3F.3 Per quali delle molecole seguenti avranno importanza le interazioni dipolo-dipolo? (a) CH_4; (b) CH_3Cl; (c) CH_2Cl_2; (d) $CHCl_3$; (e) CCl_4.

3F.4 Per quali delle molecole seguenti avranno importanza le interazioni dipolo-dipolo? (a) O_2; (b) O_3; (c) CO_2; (d) SO_2.

3F.5 Suggerite, argomentando, quale sostanza di ognuna delle coppie indicate presenta, con ogni probabilità, il punto di fusione normale più elevato (potrebbero esservi utili le strutture di Lewis): (a) HCl o NaCl; (b) $C_2H_5OC_2H_5$ (dietil etere) o C_4H_9OH (butanolo); (c) CHI_3 o CHF_3; (d) C_2H_4 o CH_3OH.

3F.6 Suggerite, argomentando, quale sostanza di ognuna delle coppie indicate presenta, con ogni probabilità, il punto di ebollizione normale più elevato: (a) H_2S o H_2Se; (b) NaCl o CH_3Cl; (c) NH_3 o PH_3; (d) SiH_4 o SiF_4

3F.7 Basandovi sul modello VSEPR (Capitolo 2E), prevedete la forma di ognuna delle molecole seguenti e individuate il componente di ciascuna coppia che forma un liquido dotato del punto di ebollizione più elevato: (a) PBr_3 o PF_3; (b) SO_2 o O_3; (c) BF_3 o BCl_3.

3F.8 Basandovi sul modello VSEPR (Capitolo 2E), prevedete la forma di ognuna delle molecole seguenti e individuate il componente di ciascuna coppia che forma un liquido dotato del punto di ebollizione più elevato: (a) BF_3 o ClF_3; (b) SF_4 o CF_4; (c) *cis*-CHCl=CHCl o *trans*-CHCl=CHCl. (Vedi strutture **5** e **6**.)

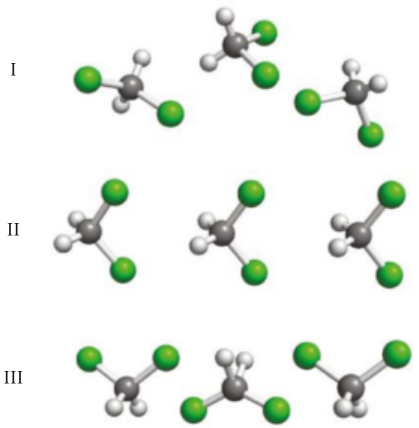
3F.9 Disponete i seguenti tipi di interazioni molecolari e ioniche in ordine di intensità crescente: (a) ione-dipolo; (b) dipolo indotto-dipolo indotto; (c) dipolo-dipolo in fase gas; (d) ione-ione; (e) dipolo-dipolo in fase solida.

3F.10 Quale sostanza in ciascuna delle coppie indicate presenta forze intermolecolari più intense? Per quale ragione? (a) CO, CO_2; (b) SiF_4, Si_2F_2; (c) O_2, O_3; (d) CH_3SH, CH_3OH.

3F.11 Quali tra le molecole seguenti sono suscettibili di dare origine a legami a idrogeno? (a) PH_3; (b) HBr; (c) C_2H_4; (d) HNO_2.

3F.12 Quali tra le molecole seguenti sono suscettibili di dare origine a legami a idrogeno? (a) CH_3OCH_3; (b) CH_3COOH; (c) CH_3CH_2OH; (d) CH_3CHO.

3F.13 Individuate la disposizione (I, II o III nella figura qui sotto; le molecole sono tutte CH_2Cl_2) che dovrebbe manifestare le attrazioni intermolecolari più forti e giustificate la scelta.

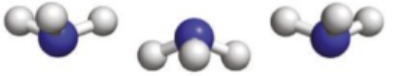


3F.14 Individuate la disposizione (I, II o III nella figura qui sotto; le molecole sono tutte NH_3) che dovrebbe manifestare le attrazioni intermolecolari più forti e giustificate la scelta.

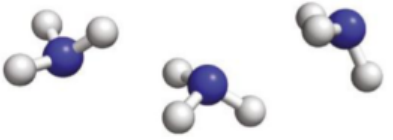
I



II



III



3F.15 Spiegate la differenza tra i punti di ebollizione di AsF_3 (63 °C) e AsF_5 (–53 °C).

3F.16 Spiegate la differenza tra i punti di ebollizione di NO_2 (21 °C) e N_2O (–88 °C).

3F.17 Calcolate il rapporto tra le energie potenziali di interazione di una molecola di acqua con uno ione Al^{3+} e con uno ione Be^{2+}. Assumete che il centro del dipolo si trovi a r_{ione} + 100 pm. Quale ione attrarrà più fortemente la molecola di acqua?

3F.18 Calcolate il rapporto tra le energie potenziali di interazione di una molecola di acqua con uno ione Li^+ e con uno ione K^+. Assumete che il centro del dipolo si trovi a r_{ione} + 100 pm. Quale ione attrarrà più fortemente la molecola di acqua?

3F.19 Spiegate le seguenti osservazioni rifacendovi al tipo e alla intensità delle forze intermolecolari. (a) Il punto di fusione dello xenon solido è −112 °C, quello dell'argon solido −189 °C. (b) La pressione di vapore dell'etere dietilico ($C_2H_5OC_2H_5$) supera quella dell'acqua. (c) Il punto di ebollizione del pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, è 36,1 °C, mentre quello del 2,2-dimetilpropano (noto anche come neopentano), $C(CH_3)_4$, è 9,5 °C.

3F.20 A due studenti è stato affidato il compito di esaminare due composti puri. Essi hanno osservato che il composto A bolle a 37 °C e il composto B a 126 °C; tuttavia, poiché avevano finito il tempo a loro disposizione per fare ulteriori misurazioni, hanno tirato a indovinare in merito ad altre proprietà dei due composti. In ciascun caso stabilite se l'affermazione fatta è in accordo con i dati, in disaccordo con i dati, o se i dati a disposizione non sono sufficienti per stabilire alcunché. (a) Il composto B ha massa molare superiore. (b) Il composto A è il più viscoso. (c) Il composto B presenta forze intermolecolari più intense. (d) Il composto B ha la tensione superficiale più elevata.

3F.21 Finora abbiamo parlato indifferentemente di «forze intermolecolari» e di «interazioni intermolecolari», ma occorre distinguere la forza dall'energia potenziale dell'interazione. In meccanica classica l'entità della forza, F, è correlata con la dipendenza dalla distanza dell'energia potenziale, E_p, da $F = -dE_p/dr$. In che modo la forza intermolecolare dipende dalla distanza nel caso di un'interazione tipica che varia come $1/r^6$?

3F.22 Ritenete che l'energia di interazione di due molecole polari in rotazione debba dipendere dalla temperatura? In questo caso l'interazione dovrebbe attenuarsi o rafforzarsi con l'aumentare della temperatura?

CAPITOLO **3G**

La struttura dei liquidi

Qual è l'origine delle forze che agiscono tra molecole?

Quali cambiamenti subisce un gas quando diventa un liquido?

Capitolo 3F Le forze intermolecolari → **Capitolo 3G** La struttura dei liquidi

In un liquido le molecole sono in stretto contatto con le loro vicine grazie alle forze intermolecolari, ma possiedono energia sufficiente per scorrere sopra di esse e rotolare l'una sull'altra (Figura 3G.1). Quando immaginiamo un liquido, possiamo figurarci una folla di molecole ballonzolanti, ciascuna delle quali scambia continuamente posto con quelle vicine. Un liquido a riposo rassomiglia a una folla di persone che si muovono all'interno di uno stadio; un liquido che fluisce rassomiglia alla folla che abbandona lo stadio.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Siamo circondati da liquidi e numerose reazioni avvengono in soluzione; per questo è essenziale comprendere in che modo le loro proprietà derivino dalle loro molecole.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si sviluppa a partire dai concetti di forze intermolecolari (Capitolo 3F).

3G.1 L'ordine nei liquidi

Un solido cristallino si caratterizza per l'**ordine a lungo raggio**: i suoi atomi o le sue molecole sono disposti secondo un assetto ordinato che si ripete nelle lunghe distanze. Tale ordine a lungo raggio viene perso nel momento in cui il solido fonde. Allo stato liquido l'energia cinetica delle particelle riesce in parte a sopraffare le forze intermolecolari, quindi le molecole possono scorrere le une rispetto alle altre, anche se esse continuano a esercitare forti attrazioni reciproche. Nell'acqua, per esempio, la fusione provoca la scissione di non più del 10% dei legami a idrogeno; il resto si forma e si scinde continuamente, coinvolgendo altre molecole di acqua. In qualsiasi istante la disposizione reciproca delle molecole nel liquido è simile a quello esistente nel solido, ma l'ordine non si estende molto oltre i vicini più prossimi, per cui si parla di **ordine a breve raggio**. Nell'acqua ogni molecola è attorniata da altre molecole che, per effetto dei legami a idrogeno, si dispongono con un assetto pressoché tetraedrico. Queste interazioni si modificano continuamente, variando da un istante a quello successivo, ma sono sono abbastanza forti da influire sulla struttura locale delle molecole fino al punto di ebollizione. Una volta che il liquido si è vaporizzato, le molecole si muovono con una libertà quasi completa, perché le forze esistenti tra loro sono quasi trascurabili.

Nello stato liquido le molecole godono di ordine a breve raggio, ma non a lungo raggio.

3G.2 Viscosità e tensione superficiale

La **viscosità**, η, di un liquido è la resistenza che esso oppone allo scorrimento: quanto più essa è elevata, tanto più lento sarà il flusso. Un liquido con un'elevata viscosità, come la melassa a temperatura ambiente o come il vetro fuso, è detto «viscoso». La viscosità di un liquido è indice dell'intensità delle forze che agiscono tra le sue molecole: forze intermolecolari intense tengono unite le molecole

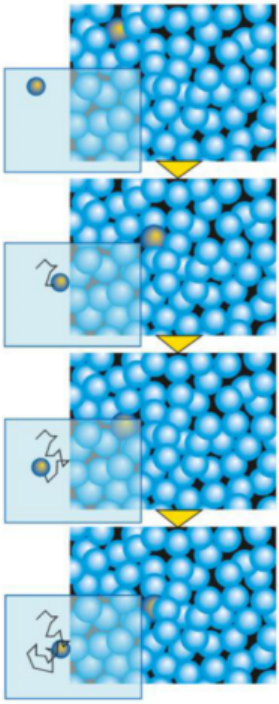


Figura 3G.1 La struttura di un liquido. Le molecole (rappresentate dalle sfere in questa serie di disegni), pur rimanendo in contatto con le proprie vicine, hanno abbastanza energia da spingersi verso un altro contesto, e l'intera sostanza risulta fluida. Una sfera di colore diverso per seguirne meglio il moto. Il percorso è messo in evidenza negli inserti.
Animazione 3G.1

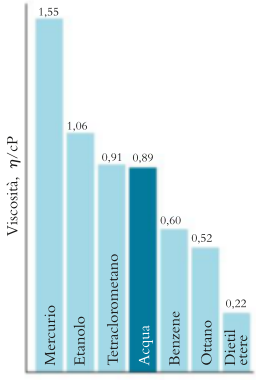


Figura 3G.2 La viscosità di alcuni liquidi. I liquidi costituiti da molecole incapaci di dar luogo a legami a idrogeno sono generalmente meno viscosi di quelli che possono formarli. Fa eccezione il mercurio: i suoi atomi aderiscono grazie a un legame di tipo metallico con un parziale carattere covalente, e la viscosità risulta elevata.

Tabella 3G.1

La tensione superficiale dei liquidi a 25 °C

Liquido	Tensione superficiale, γ ($mN \cdot m^{-1}$)
Acqua	72,75 (58,0 a 100 °C)
Benzene	28,88
Esano	18,4
Etanolo	22,8
Mercurio	472
Metanolo	22,6
Tetracloruro di carbonio	27,0



Figura 3G.3 Le lunghe molecole filiformi degli olii idrocarburici pesanti tendono ad aggrovigliarsi come un piatto di spaghetti cotti. Di conseguenza le molecole non scorrono le une sulle altre troppo facilmente, e il liquido si presenta assai viscoso.

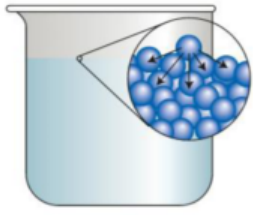


Figura 3G.4 La tensione superficiale scaturisce dalle forze attrattive agenti sulle molecole alla superficie. L'inserto mostra che, mentre una molecola all'interno del liquido sperimenta forze attrattive da tutte le direzioni, una molecola di superficie è soggetta a una forza diretta verso l'interno.

e ne ostacolano il moto relativo (Figura 3G.2). Tuttavia, la previsione della viscosità è un compito assai arduo poiché essa non dipende solo dalla forza con cui le molecole interagiscono ma anche dalla facilità con la quale le molecole possono assumere nuove posizioni quando il fluido scorre. I forti legami a idrogeno dell'acqua conferiscono a tale sostanza una viscosità maggiore di quella del benzene: nel benzene liquido le molecole riescono con facilità a scorrere le une sulle altre, mentre, affinché possano farlo quelle dell'acqua, è necessario che vengano forzati i legami a idrogeno. Ciononostante la viscosità dell'acqua non è elevatissima perché una molecola di H_2O può modificare repentinamente lo schema dei legami a idrogeno in cui è coinvolta. Un altro fattore da prendere in esame è l'aggrovigliamento delle lunghe catene idrocarburiche. Le molecole degli olii e dei grassi idrocarburici sono apolari e, quindi, sono impegnate solamente dalle forze di London. Hanno, però, lunghe catene che si intrecciano come gli spaghetti cotti (Figura 3G.3), perciò le molecole scorrono con difficoltà.

Di solito la viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura, in quanto le molecole acquistano maggiore energia e quindi possono vincere le forze attrattive intermolecolari e sgusciare sulle molecole vicine più facilmente. La viscosità dell'acqua a 100 °C, per esempio, è solo un sesto del valore a 0 °C, per cui a temperatura più elevata la stessa quantità di acqua fluisce lungo un tubo a velocità sei volte maggiore.

La superficie dei liquidi è piana perché le forze intermolecolari tendono a tenere unite le molecole e ad attrarle verso l'interno (Figura 3G.4); la **tensione superficiale** (γ) è l'attrazione risultante verso l'interno. Ancora una volta, possiamo attenderci che i liquidi composti da molecole con intense interazioni siano caratterizzati da una tensione superficiale più elevata. In effetti la tensione superficiale dell'acqua è circa tre volte maggiore di quella della maggior parte degli altri comuni liquidi, grazie ai suoi forti legami a idrogeno (Tabella 3G.1). Quanto alla tensione superficiale del mercurio, essa è ancora più alta, oltre sei volte quella dell'acqua, il che denuncia l'esistenza di forti legami tra gli atomi del metallo liquido: in effetti essi hanno un parziale carattere covalente.

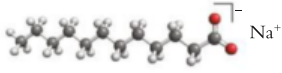
La tensione superficiale rende conto di un certo numero di fenomeni comuni. Per esempio, una gocciolina di liquido sospesa nell'aria o sopra una superficie cerosa è sferica, perché la tensione superficiale costringe le molecole a prendere la forma più compatta, per l'appunto quella della sfera (Figura 3G.5). Le forze attrattive agenti tra le molecole dell'acqua sono più intense di quelle agenti tra l'acqua e la cera, che è formata da una miscela di idrocarburi apolari. La tensione superficiale diminuisce con l'aumentare della temperatura, poiché le interazioni tra le molecole tendono a rompersi con l'aumento del moto molecolare.



Figura 3G.5 La forma pressoché sferica di queste goccioline di acqua sulla superficie cerosa di una foglia è dovuta alla tensione superficiale. (Nigel Cattlin/Science Source.)

L'acqua forma interazioni forti con la carta, il legno e la stoffa, perché può formare legami a idrogeno con le molecole della loro superficie. La conseguenza è che l'acqua tende a rendere massimo il contatto con tali materiali, diffondendo dentro e sopra di essi; in altri termini, l'acqua li *bagna* formando legami a idrogeno.

Riflessione Perché l'aggiunta di un sapone o di un detergente all'acqua ne diminuisce la tensione superficiale? La struttura di un tipico sapone è mostrata in (**1**).



1 Sodio laurato (un sapone)

L'**azione capillare**, cioè l'innalzamento dei liquidi nei tubi sottili, si verifica quando sussistono attrazioni favorevoli tra le molecole del liquido e la superficie interna del tubo. Si tratta di forze di **adesione**, capaci di legare una sostanza a una superficie, da distinguere dalle forze di **coesione**, responsabili dell'aggregazione delle molecole in forma macroscopica. Un'indicazione delle forze relative di adesione e coesione è data dalla formazione di un **menisco**, vale a dire la superficie curva che un liquido forma all'interno di un tubo sottile (Figura 3G.6). Il menisco dell'acqua dentro un capillare appare concavo verso l'alto, cioè i margini si inerpicano lungo le pareti del tubo, perché le forze adesive tra le molecole dell'acqua e gli atomi di ossigeno, o i gruppi —OH, presenti in un vetro ordinario hanno grandezza comparabile con quelle coesive proprie dell'acqua. Di conseguenza l'acqua tende a spandersi sulla massima superficie possibile del vetro. Al contrario, il menisco del mercurio appare convesso verso l'alto, segno che le forze coesive tra gli atomi di mercurio prevalgono su quelle adesive tra mercurio e vetro, per cui il metallo liquido tende a ridurre il contatto con il vetro.



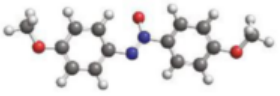
Figura 3G.6 Quando le forze adesive tra liquido e vetro hanno il sopravvento su quelle coesive interne al liquido stesso, il liquido si incurva verso l'alto per rendere massimo il contatto con il vetro, disegnando il menisco concavo qui illustrato nel caso dell'acqua (a sinistra). Se avviene il contrario, come nel caso del mercurio a contatto con il vetro, i margini della superficie si incurvano verso il basso, per rendere minimo il contatto con il vetro (menisco convesso, a destra). (©1990 Chip Clark–Fundamental Photographs.)

Quanto maggiore è la viscosità di un liquido, tanto più lentamente esso riesce a fluire. In genere la viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura. La tensione superficiale è dovuta allo squilibrio tra le forze intermolecolari nella superficie del liquido. L'azione capillare deriva dallo squilibrio tra le forze coesive che si esercitano all'interno di un liquido e quelle adesive presenti tra il liquido e il suo contenitore.

3G.3 I cristalli liquidi

Un tipo di materiale che ha trasformato gli schermi elettronici non è né solido né liquido, bensì qualche cosa di intermedio tra i due stati di aggregazione. I **cristalli liquidi** sono sostanze che fluiscono al pari dei liquidi viscosi, ma le loro molecole si dispongono secondo schemi moderatamente ordinati, a somiglianza dei cristalli. Sono esempi di **mesofase**, cioè di uno stato della materia in cui le molecole presentano un grado di ordine intermedio tra un cristallo completamente ordinato e un liquido disordinato. I materiali di questo genere hanno numerosissime applicazioni nell'industria elettronica, in quanto rispondono alle variazioni della temperatura e dei campi elettrici.

Una tipica sostanza a struttura di cristallo liquido, il *p*-azossianisolo (**2**), presenta molecole lunghe in forma di bastoncelli. La forma a bastoncelli consente alle molecole di impacchettarsi in modo simile a spaghetti crudi: gli uni sono paralleli agli altri, ma in grado di scorrere nel senso della lunghezza. In virtù di quest'ordine i cristalli liquidi sono **materiali anisotropi**, cioè le loro proprietà dipendono dalla direzione secondo la quale si misurano. La viscosità dei cristalli liquidi è minima parallelamente all'asse maggiore delle molecole: riesce più facile alle molecole scorrere le une sulle altre lungo l'asse che non spostarsi di fianco. I **materiali isotropi** hanno invece proprietà che non dipendono dalla direzione lungo la quale le si misura. I liquidi ordinari, come l'acqua, sono isotropi, e la loro viscosità è la stessa in tutte le direzioni.



2 *p*-Azossianisolo

Esistono tre classi di cristalli liquidi, che differiscono per la disposizione delle loro molecole. Nella **fase nematica** le molecole giacciono tutte nella stessa direzione, ma sono sfalsate, come i veicoli lungo un'autostrada a più corsie (Figura 3G.7). Nella **fase smectica** le molecole si allineano come soldati in parata e formano strati (Figura 3G.8). Le membrane cellulari sono costituite principalmente da cristalli liquidi smectici. Nella **fase colesterica** le molecole danno vita a strati ordinati, ma negli strati adiacenti le molecole sono disposte se-

O *Nematico* deriva dal termine greco che significa «filo»; smectico dal termine greco che significa «saponoso»; colesterico si riferisce al colesterolo, che deriva dal termine greco il cui significato è «solido biliare».

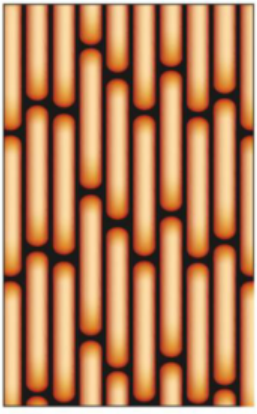


Figura 3G.7 Rappresentazione della fase nematica di un cristallo liquido. Le lunghe molecole giacciono parallele le une alle altre, ma sfalsate lungo gli assi maggiori.

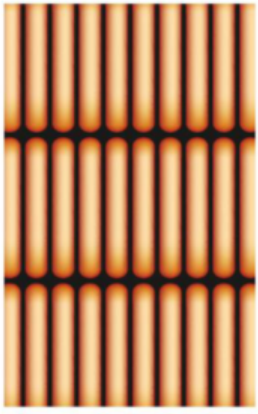


Figura 3G.8 La fase smectica di un cristallo liquido. Non solo le molecole sono orientate parallelamente, ma formano anche lamine.

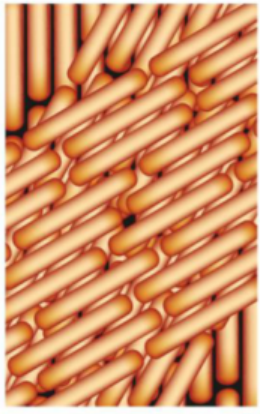
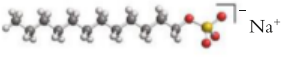


Figura 3G.9 La fase colesterica di un cristallo liquido. Qui i vari piani di molecole orientate parallelamente appaiono ruotati rispetto ai propri vicini e danno luogo a una struttura elicoidale.



3 Laurilsolfato di sodio

condo angoli diversi, perciò il cristallo liquido presenta le molecole disposte in modo elicoidale (Figura 3G.9).

I cristalli liquidi si classificano anche sulla base del metodo di preparazione. I **cristalli liquidi termotropici** si realizzano fondendo la fase solida; la fase di cristallo liquido si manifesta durante un ristretto campo di temperatura tra gli stati liquido e solido. Essi mutano in liquidi isotropi quando li si scalda al di sopra di una temperatura caratteristica, quando cioè le molecole acquistano energia sufficiente ad abbattere le interazioni che ne ostacolano il movimento. Il *p*-azossianisolo può formare un cristallo liquido termotropico tra 118 °C e 137 °C. Questo genere di cristalli liquidi è utilizzato in applicazioni che vanno dagli orologi da polso digitali agli schermi per computer e ai termometri. I **cristalli liquidi liotropici** sono strutture stratificate derivanti dall'azione di un solvente su un solido o un liquido. Ne sono esempi le membrane cellulari e le soluzioni acquose dei detergenti e dei lipidi (grassi). Queste molecole, come il detergente laurilsolfato di sodio, possiedono lunghe catene idrocarburiche apolari congiunte con teste polari (**3**). Quando si mescolano all'acqua, i lipidi che costituiscono le membrane cellulari formano spontaneamente lamine nelle quali le molecole si trovano allineate in file regolari, costituendo un doppio strato in cui le teste polari sono rivolte verso l'esterno su ciascuna faccia. Tali lamine costituiscono le membrane protettive delle cellule che formano i tessuti dei viventi.

Gli schermi elettronici sfruttano l'anisotropia della fase nematica e il cambiamento di orientazione delle molecole dei cristalli liquidi causato dal campo elettrico. In un televisore o in un monitor del computer LCD (*liquid-crystal display*), gli strati di un cristallo liquido in fase nematica sono interposti tra due lamine di vetro o di plastica, e l'asse maggiore delle molecole di ciascuno strato subisce una torsione tra l'orientazione dettata dai solchi di una lamina e quella perpendicolare, data dai solchi della seconda lamina (Figura 3G.10). La luce polarizzata emessa dalla lampada, nel passare attraverso i cristalli liquidi ruotati, modifica il proprio piano di polarizzazione riuscendo a passare attraverso la seconda lamina. Tuttavia, se si applica una differenza di potenziale tra gli elettrodi (il secondo dei quali è presente sotto forma dei caratteri che lo schermo è destinato a mostrare, come nel caso di un semplice display numerico), la torsione dei cristalli viene meno e quindi anche la polarizzazione della luce, di conseguenza, sullo schermo appare una macchia scura. Negli schemi LCD «super-twist», la torsione dei cristalli liquidi è formata da più di un avvolgimento.

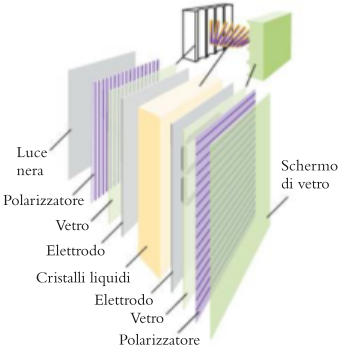


Figura 3G.10 La struttura di uno schermo LCD a retroilluminazione. L'inserto mostra come le molecole del cristallo liquido subiscano una torsione tra due orientazioni consecutive ciascuna definita dai solchi nelle lamine trasparenti. Applicando una differenza di potenziale tra gli elettrodi, la torsione si annulla.

I cristalli liquidi colesterici presentano anch'essi interesse, perché la loro struttura elicoidale si svolge leggermente per effetto di un cambiamento della temperatura. Dato che la torsione di tale struttura influisce sulle proprietà ottiche del cristallo liquido, per esempio sul colore, tali proprietà mutano con la temperatura. L'effetto viene sfruttato nei termometri a cristalli liquidi (Figura 3G.11).

I cristalli liquidi presentano un ordine comparabile a quello dei cristalli solidi, ma possono fluire come i liquidi. Si tratta di mesofasi, intermedie tra i solidi e i liquidi propriamente detti; le loro proprietà possono essere modificate dai campi elettrici o dalle variazioni di temperatura.

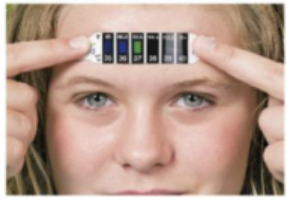
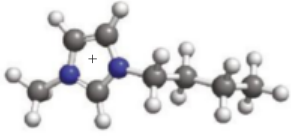


Figura 3G.11 Il rettangolo verde su questo termometro a cristalli liquidi indica una temperatura corporea di 37 °C. (Martyn F. Chillmaid/Science Source.)

3G.4 I liquidi ionici

I solventi liquidi sono ampiamente utilizzati nell'industria per estrarre sostanze da prodotti naturali e per promuovere le sintesi di composti desiderati. Molti di questi solventi hanno elevate pressioni di vapore, e quindi liberano fumi pericolosi; si sono ricercati, pertanto, solventi con bassa pressione di vapore in grado di sciogliere composti organici.

Per soddisfare la necessità di cui sopra, è stata sviluppata una nuova classe di solventi, detti **liquidi ionici**. Un tipico liquido ionico presenta un anione relativamente piccolo, come BF_4^-, e un catione organico relativamente voluminoso, come l'1-butil-3-metilimidazolio (**4**). Poiché il catione dispone di una vasta regione apolare ed è spesso asimmetrico, il composto non cristallizza facilmente e, quindi, è liquido a temperatura ambiente. Liquidi ionici di questo genere possono anche disciogliere composti organici apolari. Tuttavia, l'attrazione tra gli ioni riduce la pressione di vapore a valori pressoché identici a quelli dei solidi ionici, quindi si riduce l'inquinamento dell'aria. Utilizzando cationi e anioni differenti, è possibile realizzare solventi idonei per specifiche applicazioni. Per esempio, una formulazione può sciogliere la gomma dei vecchi pneumatici che può successivamente essere riciclata. Altri solventi ionici sono utilizzati per estrarre rifiuti radioattivi dall'acqua delle falde freatiche.



4 Ione 1-butil-3-metilimidazolio

I liquidi ionici sono composti nei quali è presente uno ione organico voluminoso che impedisce la cristallizzazione del liquido alle temperature ordinarie. La bassa pressione di vapore dei liquidi ionici li rende solventi indicati per ridurre l'inquinamento.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le forze attrattive tra le molecole di un liquido determinano la sua viscosità e la sua tensione superficiale, e che le intense forze di adesione tra un liquido e il suo recipiente possono causare l'azione capillare. Quanto più intense sono le forze di coesione in un liquido, tanto maggior sarà la sua tensione superficiale e, in molti casi, anche la sua viscosità. Avete imparato inoltre che i cristalli liquidi hanno proprietà intermedie tra i liquidi in senso stretto e i solidi; infine, che le sostanze ioniche, in cui uno degli ioni è organico, possono essere liquide a temperatura ambiente.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere la struttura dei liquidi (Paragrafo 3G.1).
- ☐ **2.** Distinguere tra forze di adesione e di coesione (Paragrafo 3G.2).
- ☐ **3.** Spiegare come viscosità e tensione superficiale variano con la temperatura e con l'intensità delle forze intermolecolari (Paragrafo 3G.2).
- ☐ **4.** Distinguere i diversi tipi di cristalli liquidi (Paragrafo 3G.3).
- ☐ **5.** Spiegare perché i liquidi ionici sono caratterizzati da basse tensioni di vapore (Paragrafo 3G.4).

CAPITOLO 3G Esercizi

3G.1 Stabilite come varia ciascuna delle seguenti proprietà di un liquido con l'aumentare dell'intensità delle forze intermolecolari e spiegate il vostro ragionamento: (a) punto di ebollizione; (b) viscosità; (c) tensione superficiale.

3G.2 Stabilite come varia ciascuna delle seguenti proprietà di un liquido con l'aumentare della temperatura e spiegate il vostro ragionamento: (a) punto di ebollizione; (b) viscosità; (c) tensione superficiale.

3G.3 Nell'ambito delle coppie indicate prevedete il liquido che dovrebbe manifestare la maggiore tensione superficiale: (a) *cis*-dicloroetene o *trans*-dicloroetene (vedi strutture **5** e **6** del Capitolo 3F); (b) benzene a 20 °C e a 60 °C.

3G.4 Nell'ambito delle coppie indicate prevedete la sostanza che dovrebbe manifestare la maggiore viscosità nella forma liquida a 20 °C: (a) metanolo, CH_3OH, o etanolo, CH_3CH_2OH; (b) esano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ o 1-pentanolo, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$.

3G.5 Disponete le molecole seguenti in ordine di viscosità crescente a 50 °C: C_6H_5SH, C_6H_5OH, C_6H_6.

3G.6 Disponete i liquidi seguenti in ordine di viscosità crescente a 25 °C: C_6H_6, CH_3CH_2OH, $CH_2OHCHOHCH_2OH$, CH_2OHCH_2OH e H_2O. Spiegate le scelte.

3G.7 I punti di ebollizione seguenti corrispondono alle sostanze elencate. Stabilite la corrispondenza tra i valori e le sostanze considerando l'intensità relativa alle forze intermolecolari. P.e./°C: −162, −88,5, 28, 36, 64,5, 78,3, 82,5, 140, 205, 290; sostanza: CH_4, $CH_3CHOHCH_3$, $C_6H_5CH_2OH$ (comprende un anello benzenico), CH_3CH_3, C_5H_9OH (ciclica), $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, CH_3OH, $HOCH_2CHOHCH_2OH$, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, CH_3CH_2OH. *Suggerimento*: il punto di ebollizione di $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ è 28 °C e quello di CH_3OH è 64,5 °C.

3G.8 I seguenti valori di tensione superficiale (in millinewton per metro, $mN \cdot m^{-1}$, a 20 °C) corrispondono ai liquidi elencati. Correlate la tensione superficiale con le sostanze. Tensione superficiale: 18,43, 22,75, 27,80, 28,85, 72,75; composto H_2O, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, C_6H_6, CH_3CH_2OH, CH_3COOH.

3G.9 Spiegate perché l'acqua forma un menisco concavo all'interno di un capillare di vetro, mentre forma un menisco convesso in un capillare di plastica.

3G.10 In una soluzione acquosa, alle molecole o agli ioni di soluto occorre una certa quantità di tempo per migrare attraverso la soluzione. La velocità di questa migrazione fissa un limite superiore alla velocità a cui possono avvenire le reazioni, perché nessuna reazione potrà aver luogo più rapidamente di quanto gli ioni possano essere presenti. Questo limite è noto col nome di velocità forniti dalla diffusione. È stato riscontrato che in soluzione acquosa la velocità controllata dalla diffusione per gli ioni idronio (H_3O^+, *Fondamenti* J) è circa il triplo di quella rilevata per gli altri ioni. Spiegate questo comportamento.

3G.11 L'altezza, h, di una colonna di liquido in un tubo capillare può essere stimata applicando $h = 2\gamma/gdr$, dove γ è la tensione superficiale, d la densità del liquido, g l'accelerazione di gravità ($g = 9{,}806\ m \cdot s^{-2}$) e r il raggio del tubo. Tra l'acqua e l'etanolo, quale sostanza si innalzerà di più in un tubo del diametro di 0,15 mm a 25 °C? La densità dell'acqua è 0,997 $g \cdot cm^{-3}$, quella dell'etanolo 0,79 $g \cdot cm^{-3}$. Vedi Tabella 3G.1.

3G.12 L'espressione data nell'Esercizio 3G.11 per l'innalzamento capillare presuppone che il tubo sia disposto verticalmente. Come occorrerebbe modificarla se il tubo fosse tenuto a un angolo θ (theta) rispetto alla verticale?

3G.13 Perché le lunghe molecole di idrocarburi prive di doppi legami, per esempio il decano, $CH_3(CH_2)_8CH_3$, non formano cristalli liquidi?

3G.14 La molecola *p*-azossianisolo (**2**) gode di un campo di esistenza dei cristalli liquidi che va approssimativamente da 117 °C a 137 °C. Come si potrebbe modificare questa molecola per abbassarne il punto di fusione e renderla più adatta ad applicazioni a temperatura inferiore (per esempio prossime alla temperatura ambiente)?

3G.15 Si è studiata la diffusione nei liquidi di due soluti: il metilbenzene, le cui molecole sono piccole e assimilabili a sfere, e un cristallo liquido lungo e bastoncellare. Si è trovato che nel benzene i due soluti si muovevano e ruotavano in tutte le direzioni allo stesso modo. Utilizzando come solvente un cristallo liquido, il metilbenzene continuava a esibire lo stesso comportamento osservato nel benzene, mentre il cristallo liquido come soluto si muoveva molto più rapidamente lungo l'asse principale che non lateralmente, vale a dire in direzione perpendicolare all'asse principale. Si è trovato anche che la rotazione risultava più rapida lungo l'asse principale rispetto all'asse a esso perpendicolare. Spiegate questo comportamento.

3G.16 Le strutture molecolari di molti cristalli liquidi comuni sono lunghe e bastoncellari. Inoltre, essi contengono gruppi polari. Spiegate in che modo le due caratteristiche dei cristalli liquidi contribuiscono a determinarne la natura anisotropa.

3G.17 Quale sostanza costituirebbe una scelta migliore come solvente liquido ionico, (a) $C_5H_6N^+Cl^-$ oppure (b) $CH_3NH_3^+Cl^-$? Spiegate i motivi della vostra scelta.

3G.18 Quale sostanza costituirebbe una scelta migliore come solvente liquido ionico, (a) $C_{11}H_{23}Br$ oppure (b) $C_{11}H_{14}N^+Br^-$? Spiegate i motivi della vostra scelta.

CAPITOLO **3H**

I solidi

In che modo sono disposti gli atomi nei solidi?

Quali sono le caratteristiche dei solidi inorganici?

Capitolo 3H I solidi → **Capitolo 3I** I materiali inorganici

Quando la temperatura è talmente bassa che le molecole del liquido si muovono troppo lentamente per opporsi con successo alle forze intermolecolari, la sostanza solidifica. La natura del solido dipende dal tipo di forze che tengono uniti gli atomi, gli ioni o le molecole. Interpretando le proprietà dei solidi in funzione di quelle degli atomi che li costituiscono, saremo in grado di capire perché, per esempio, i metalli possono essere foggiati battendoli, mentre i sali sottoposti a battitura si frantumano, oppure perché i diamanti sono così duri.

3H.1 La classificazione dei solidi

Un **solido cristallino** ha gli atomi, gli ioni o le molecole disposti in un assetto ordinato (Figura 3H.1) e gode di ordine a lungo raggio. Un **solido amorfo** vede le sue particelle costituenti disposte caoticamente (come avviene nel burro, nella gomma e nel vetro, Figura 3H.2). Un solido amorfo ha una struttura come quella di un istante congelato nella vita di un liquido, caratterizzato solo da ordine a breve raggio. I solidi cristallini mostrano normalmente facce piane e ben definite, dette appunto **facce cristalline**, orientate l'una rispetto all'altra secondo angoli definiti. Esse traggono origine dalla stratificazione di piani ordinati di atomi (Scheda 3H.1). Tali facce sono assenti nei solidi amorfi, salvo che non siano stati plasmati o tagliati. La disposizione di atomi, ioni e molecole nei cristalli si determina mediante la diffrazione dei raggi X (Tecniche principali 3).

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Per capire le proprietà dei solidi, dobbiamo comprendere in che modo le singole particelle contribuiscano alle strutture e alle proprietà dei materiali.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo impiega i concetti di legame ionico e covalente (Capitoli 2A e 2B) e più specificamente di raggio ionico (Capitolo 1F).

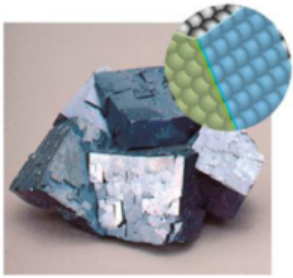


Figura 3H.1 I solidi cristallini possiedono facce ben definite e struttura interna ordinata. Ogni faccia del cristallo è generata dal piano più esterno di una «catasta ordinata» di atomi, molecole o ioni. (Chip Clark/ Fundamental Photographs, NYC.)

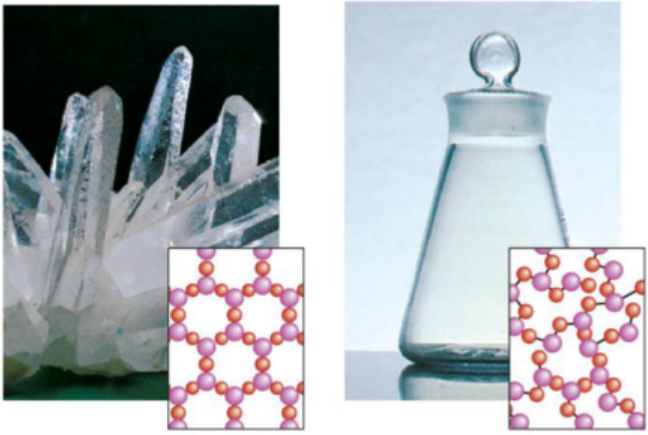


Figura 3H.2 (a) Il quarzo è una forma cristallina di silice, SiO_2, con gli atomi disposti in una trama ordinata, che qui è rappresentata in due dimensioni. (b) Quando la silice fusa solidifica, assume la forma vetrosa e gli atomi disegnano una trama disordinata. (Foto: Steven Smale (sinistra); W. H. Freeman, foto di Ken Karp (destra).)

SCHEDA 3H.1 Come facciamo a sapere... qual è l'aspetto di una superficie?

Neanche i microscopi ottici più potenti consentono di distinguere i singoli atomi che compongono la superficie di un solido. Con l'avvento delle *nanotecnologie*, un nuovo campo tecnologico che si occupa dello sviluppo di dispositivi di dimensioni nanometriche (Scheda 1C.1), è insorta la necessità di indagare le superfici alla scala atomica. La tecnica adottata per ricavare questo tipo di immagini si chiama *microscopia a scansione per effetto tunnel* (STM). Si tratta di un poderoso strumento a servizio delle nanotecnologie grazie al quale si generano immagini come quelle riportate in questa pagina*. La Figura 1 mostra un minuscolo cristallo di ioduro di sodio sopra una superficie di rame.

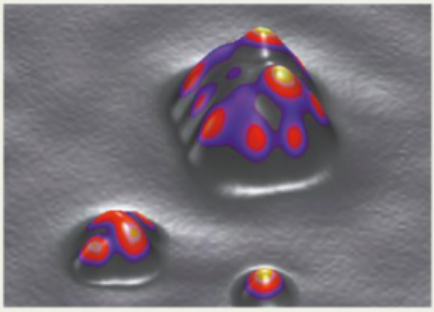
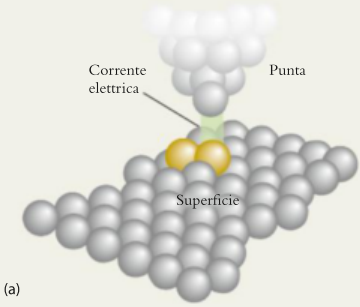


Figura 1 Uno sperimentatore ha tentato di creare un cristallo bidimensionale di ioduro di sodio sopra una superficie di rame, ma gli ioni si sono riordinati spontaneamente in un minuscolo cristallo tridimensionale. (Hopkinson, Lutz & Eigler/IBM.)

La tecnica STM si fonda sul principio che, avendo gli elettroni proprietà ondulatorie (Capitolo 1B), essi possono penetrare in regioni che la meccanica classica considera inaccessibili. Tale penetrazione si dice appunto *effetto tunnel*. Lo si mette a profitto nella STM avvicinando una punta d'ago sottilissima a una superficie e registrando la corrente che fluisce nello spazio tra la punta e la superficie. L'entità della corrente, come l'effetto tunnel in quanto tale, è sensibilissima alla distanza tra la punta e la superficie, tanto da essere condizionata perfino da variazioni su scala atomica. Per ottenere l'immagine STM si fa scorrere una punta sottile avanti e indietro sulla superficie disegnando una serie di linee brevemente intervallate (da qui il termine «scansione»). La sottigliezza della punta è tale che essa termina con un solo atomo (Figura 2). Dato che la punta si muove ad altezza costante sulla superficie, l'effetto tunnel mostra alti e bassi e, corrispondentemente, la corrente lungo il circuito varia. L'immagine riproduce appunto la corrente misurata eseguendo la scansione.

In una variante della tecnica si mantiene costante la corrente e si varia l'altezza della punta sulla superficie, registrandola continuamente. Un tale controllo dell'altezza può essere mantenuto utilizzando come sostegno per la punta una sostanza *piezoelettrica*, che muta di dimensioni a seconda della differenza di potenziale che le si applica. Misurando, dunque, il voltaggio che si deve applicare al supporto piezoelettrico per mantenere costante la corrente che fluisce attraverso la punta, si può ricavare l'altezza della punta stessa e diagrammarla sullo schermo del computer.



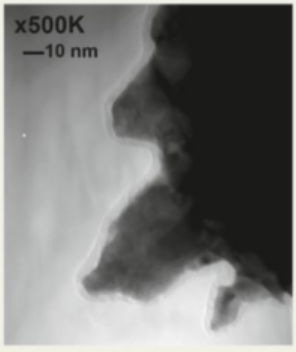


Figura 2 (a) La punta di un microscopio a scansione a effetto tunnel sopra una superficie. Poiché la punta è troppo vicina alla superficie affinché le altre molecole possano interferire, i dispositivi STM sono utilizzabili in atmosfera gassosa e perfino nei liquidi. (b) Questa immagine TEM (microscopia elettronica a trasmissione) di una punta per STM, preparata con una lega di Pt/Ir, mostra che il diametro della punta è inferiore a 20 nm. (Parte (b) Reifenberger Nanophysics Laboratory, Dept. of Physics, Purdue University.)

Un'ulteriore variante è costituita dalla *microscopia a interazione atomica* (AFM), nella quale si esegue la scansione con una punta sottile fissata su un minuscolo giogo flessibile. L'atomo all'estremità della punta sperimenta una forza che la avvicina o la allontana dagli atomi della superficie. Il tipo di forza tra la punta e il campione varia in funzione del tipo di campione e del rivestimento applicato sulla punta. Per esempio, in una variante chiamata *microscopia a forza magnetica* (MFM) la punta può essere rivestita con un materiale magnetico, allo scopo di indagare le proprietà magnetiche del campione, che può essere, per esempio, la superficie del disco fisso di un computer. La deflessione del giogo, che mette in evidenza la forma della superficie, può essere registrata con l'ausilio di un raggio di luce laser. L'AFM ha il vantaggio di essere applicabile anche alle superfici biologiche che non conducono corrente elettrica. Per esempio, la tecnica si presta per studiare la forma dei cromosomi umani e le modalità secondo le quali le so-

* Nel 1986 il premio Nobel per la fisica fu conferito ai tedeschi Ernst Ruska e Gerd Binning e allo svizzero Heinrich Rohrer per aver inventato la microscopia a scansione a effetto tunnel.

(*segue*)

SCHEDA 3H.1 (*continua*)

stanze cancerogene promuovono lo sviluppo dei tumori interferendo con la duplicazione delle molecole del DNA. Recentemente, è stata sviluppata una nuova variante della tecnica nella quale una punta per AFM viene modificata con una singola molecola di CO, in modo da poter osservare il campo elettrico creato dalla distribuzione di carica all'interno di una molecola.

La Figura 3 mostra la distribuzione di carica di una singola molecola di naftalocianina, confrontata con la mappa di potenziale elettrostatico.

Le immagini riprodotte in questa scheda, ottenute con tecniche dotate di sensibilità sempre crescente, hanno permesso di osservare l'aspetto delle superfici nei modi più straordinari.

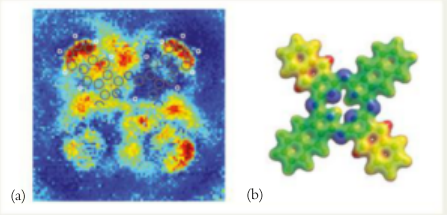


Figura 3 (a) Un'immagine della differenza di potenziale di contatto locale (LPCD) della naftalocianina. I cerchietti rappresentano le posizioni calcolate degli atomi. (b) L'isosuperficie di densità di potenziale elettrostatico, che mostra il potenziale elettrostatico relativo nella naftocianina. Si noti che in queste immagini il potenziale positivo è rappresentato in rosso e quello meno positivo in blu. (Parte (a) Fabian Mohn, Leo Gross, Nikolaj Moll e Gerhard Meyer, *Imaging the charge distribution within a single molecule*, Nature Nanotechnology (Feb. 2012), Vol. 7, pp. 227–231, per gentile concessione di IBM Research-Zurich.)

I solidi cristallini si classificano in base ai legami che sussistono tra le loro particelle – atomi, ioni o molecole – e che le mantengono in posizione:

- i **solidi molecolari** sono insiemi di molecole distinte mantenute al loro posto da forze intermolecolari;
- i **solidi reticolari** sono costituiti da atomi congiunti con i propri vicini da legami covalenti per tutta l'estensione del solido;
- i **solidi metallici**, detti anche semplicemente *metalli*, sono costituiti da cationi tenuti insieme da un mare di elettroni;
- i **solidi ionici** devono la loro esistenza alle attrazioni reciproche tra cationi e anioni.

La Tabella 3H.1 riporta esempi di ciascun tipo di solido e le relative caratteristiche fisiche. I solidi costituiscono forme dense della materia, perché i loro atomi, ioni e molecole sono strettamente impacchettati. I solidi reticolari (come il diamante) hanno punti di fusione estremamente elevati poiché la fusione richiede la rottura dei legami covalenti, molto forti, tra i loro atomi. Anche i metalli hanno punti di fusione molto alti e sono per lo più molto densi grazie al più stretto impacchettamento dei loro atomi. Il legame metallico è relativamente forte, per cui la maggior parte dei metalli ha punto di fusione elevato e trova impiego come materiale da costruzione forte e tenace. I solidi ionici hanno, in genere, punti di fusione più elevati dei solidi molecolari perché le interazioni tra ioni sono molto più forti di quelle intermolecolari.

I solidi cristallini presentano disposizioni regolari di atomi o di ioni; i solidi amorfi sono costituiti da particelle disposte caoticamente. I solidi cristallini si classificano in molecolari, reticolari, metallici e ionici.

Tabella 3H.1
Le caratteristiche tipiche dei solidi

Classe	Esempi	Caratteristiche
Metallici	Elementi dei blocchi *s* e *p*	Malleabili, duttili, lucenti, conduttori termici ed elettrici.
Ionici	$NaCl$, KNO_3, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Duri, rigidi, fragili; punto di fusione e di ebollizione elevato; quelli solubili in acqua forniscono soluzioni conduttrici.
Reticolari	B, C, P nero, BN, SiO_2	Duri, rigidi, fragili; punto di fusione altissimo; insolubili in acqua.
Molecolari	$BeCl_2$, S_8, P_4, I_2, ghiaccio, glucosio, naftalene	Punto di fusione e di ebollizione relativamente basso; fragili se puri.

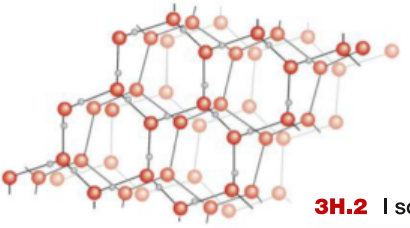
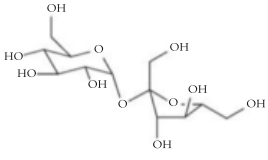


Figura 3H.3 Il ghiaccio è composto da molecole di acqua congiunte da legami a idrogeno in una struttura relativamente aperta. Ogni atomo O è attorniato tetraedricamente da quattro atomi H, due dei quali sono uniti a esso da legami σ e due da legami a idrogeno. Per mostrare più chiaramente la struttura si riportano soltanto gli atomi di idrogeno dello strato frontale.
Animazione 3H.3

3H.2 I solidi molecolari

I solidi molecolari sono costituiti da molecole tenute insieme da forze intermolecolari (Capitolo 3F), dalla cui intensità dipendono le proprietà fisiche del materiale. I solidi molecolari amorfi possono essere teneri come la paraffina, che è una miscela di idrocarburi a lunga catena. Queste molecole si dispongono insieme in maniera disordinata, e le forze agenti tra di esse sono così deboli che riesce assai facile spingerle l'una contro l'altra. Molti altri solidi molecolari presentano struttura cristallina e intense forze intermolecolari che li rendono fragili e duri. Per fare un esempio, le molecole del saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$, (**1**) sono tenute insieme da legami a idrogeno tra i loro numerosi gruppi —OH. Il legame a idrogeno tra le molecole del saccarosio è talmente forte che, giunti al punto di fusione (184 °C) le molecole stesse cominciano già a decomporsi. La miscela di prodotti della decomposizione parziale, detta caramello, si usa per aromatizzare e colorare gli alimenti e i liquori. Alcuni solidi molecolari sono tenacissimi. Per esempio, il «polietilene ad altissima densità» è costituito da lunghe catene idrocarburiche densamente impacchettate insieme come cilindri compatti: il materiale risultante è estremamente liscio, ma così tenace che lo si utilizza per fabbricare i giubbotti antiproiettile o le protesi articolari.



1 Saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$

L'enorme varietà di forma delle molecole fa sì che esse si impacchettino in un'ampia serie di maniere diverse. Nel ghiaccio, per esempio, ogni atomo O è attorniato da quattro atomi disposti tetraedricamente. Due di tali atomi H sono congiunti con quello di O da legami σ, gli altri due appartengono a molecole di H_2O contigue e sono congiunti allo stesso atomo O da legami a idrogeno. Il risultato è che la struttura del ghiaccio configura un reticolo aperto di molecole H_2O tenute al loro posto da legami a idrogeno (Figura 3H.3). Alcuni legami a idrogeno si scindono al momento di fondere e, venendo meno la disposizione ordinata, le molecole si impacchettano meno uniformemente ma più densamente (Figura 3H.4). Il carattere aperto del reticolo del ghiaccio, a confronto con quello del liquido, spiega perché esso possieda densità minore dell'acqua liquida (rispettivamente 0,92 $g \cdot cm^{-3}$ e 1,00 $g \cdot cm^{-3}$ a 0 °C). Il benzene solido e il tetraclorometano solido, invece, presentano densità maggiore dei rispettivi liquidi (Figura 3H.5). Le loro molecole sono vincolate al loro posto da forze di London, assai meno direzionali dei legami a idrogeno, per cui possono impacchettarsi più ravvicinate nel solido che nel liquido.

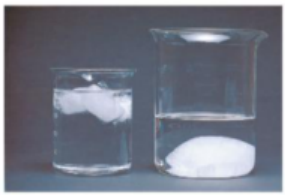


Figura 3H.4 Per effetto della sua struttura aperta il ghiaccio è meno denso dell'acqua, sulla quale galleggia (a sinistra). Il benzene solido è più denso del proprio liquido, nel quale, di conseguenza, affonda (a destra). (©1988 Chip Clark–Fundamental Photographs.)

I solidi molecolari sono relativamente soffici e fondono a temperature basse.

3H.3 I solidi reticolari

Mentre nei solidi molecolari le molecole sono legate da forze intermolecolari relativamente deboli, gli atomi dei solidi reticolari sono congiunti con i propri vicini da forti legami covalenti che disegnano un'intelaiatura estesa all'intero cristallo. Per questo motivo i solidi reticolari hanno grande durezza, rigidità dei materiali e presentano punti di fusione e di ebollizione elevati.

Il diamante e la grafite sono solidi reticolari elementari. Le due forme del carbonio si dicono **allotropi**, cioè forme di un elemento che differiscono per la maniera di collegarsi tra loro degli atomi. Nel diamante ogni atomo C è legato in mo-

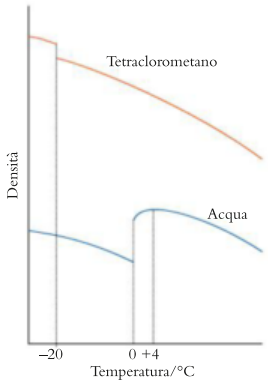


Figura 3H.5 La variazione con la temperatura della densità dell'acqua e del tetraclorometano. Si noti che al punto di congelamento il ghiaccio è meno denso dell'acqua, e che quest'ultima presenta la massima densità a 4 °C. Animazione 3H.5

do covalente ad altri quattro atomi C vicini tramite legami σ formati dalla sovrapposizione di orbitali ibridi sp^3 (Figura 3H.6), e l'impalcatura tetraedrica risultante si estende a tutto il solido come l'intelaiatura d'acciaio di un grande edificio in cemento armato; tale struttura giustifica la grande durezza del solido.

Il diamante è un solido elettricamente isolante, trasparente e rigido; è la sostanza più dura conosciuta e il miglior conduttore di calore (cinque volte superiore al rame). Queste due ultime proprietà ne fanno un abrasivo ideale, in quanto può incidere tutte le altre sostanze eliminando rapidamente il calore generato dall'attrito. L'elevata conducibilità termica rende il film di diamante ideale come base per circuiti integrati o per il rivestimento di strumenti da taglio, che non devono surriscaldarsi.

In natura i diamanti si trovano inclusi in una roccia tenera detta *kimberlite*, che si erge in colonne dalle profondità della Terra, laddove i diamanti prendono corpo sotto enormi pressioni. Un metodo utilizzato per fabbricare i diamanti sintetici industriali tende a ricreare le condizioni geologiche atte a produrre i diamanti naturali, comprimendo la grafite a pressione maggiore di 80 kbar e temperature superiori a 1500 °C (Figura 3H.7). Alla grafite si aggiungono piccoli quantitativi di metalli quali cromo e ferro. Si ritiene che i metalli fusi disciolgano la grafite e poi, raffreddandosi, depositino cristalli di diamante, meno solubili nel metallo fuso di quanto non lo sia la grafite. Un altro metodo, più comune, per fabbricare i diamanti sintetici è mediante la decomposizione termica del metano; con tale tecnica gli atomi di carbonio si depositano su una superficie fredda come grafite e come diamante. Tuttavia, visto che gli atomi di idrogeno originati dalla decomposizione reagiscono più velocemente con la grafite formando idrocarburi volatili, si ritrovano alla fine più diamanti che grafite.

La grafite, il componente più importante della mina da matite, è un solido nero, lucente, conduttore dell'elettricità, che vaporizza a 3700 °C. È costituito da lamine piane di atomi di carbonio ibridizzati sp^2, legati covalentemente a formare esagoni, come in una rete da pollaio (Figura 3H.8). Tra una lamina e l'altra sussistono anche legami deboli. Gli elettroni possono liberamente muoversi da un atomo all'altro lungo una trama π delocalizzata. Questa delocalizzazione fa sì che la grafite si presenti come un solido conduttore dell'elettricità, lucente e nero; in effetti la si adopera come conduttore elettrico nell'industria e per la fabbricazione di elettrodi nelle celle elettrochimiche e nelle batterie. Gli elettroni si muovono liberamente all'interno dei singoli piani, ma molto meno rapidamente tra un piano e l'altro. Per questa ragione la conduzione dell'elettricità avviene meglio in direzione parallela ai piani rispetto a quella a essi perpendicolare.

La grafite è, di fatto, un materiale di media durezza ma, le forme disponibili in commercio presentano numerose impurezze (come azoto e ossigeno provenienti dall'aria) intrappolate tra i piani; queste impurezze indeboliscono il già fragile legame tra i piani e rendono possibile lo scorrimento delle lamine l'una sull'altra. Ne consegue che la grafite è untuosa e per questo viene impiegata come lubrificante a secco. Nelle mine da matita la grafite è impiegata in miscela con l'argilla. Quando si scrive con la matita, il tratto che resta sul foglio è costituito da strati di grafite che si sono distaccati dalla mina in seguito allo sfregamento sulla carta.

Riflessione Perché la grafite non può essere utilizzata come lubrificante nelle missioni spaziali?

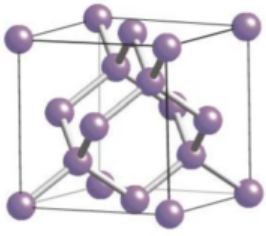


Figura 3H.6 La struttura del diamante. Ogni punto rappresenta la posizione del centro di un atomo di carbonio. Ciascun atomo ibridizzato sp^3 è disposto al centro di un tetraedro formato da legami covalenti con gli altri quattro atomi vicini.
Animazione 3H.6

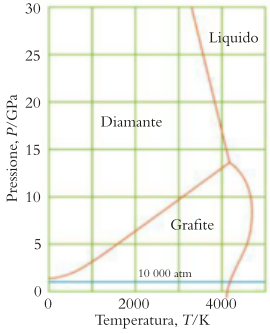


Figura 3H.7 Il diamma di fase del carbonio, che mostra le regioni di stabilità di fase.

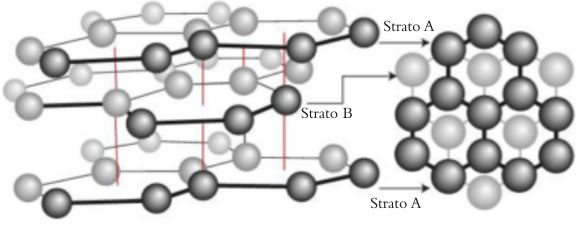


Figura 3H.8 La grafite è costituita da strati di anelli esagonali di atomi di carbonio ibridizzati sp^2. L'untuosità della grafite scaturisce dalla facilità con la quale tali strati scorrono gli uni rispetto agli altri quando tra i piani si trovano atomi di impurezze.
Animazione 3H.8

O Nel 2010 il premio Nobel per la fisica è stato conferito ad Andre Geim e Konstantin Novoselov per il loro lavoro sul grafene.

Ciascun piano di atomi di carbonio della grafite, simile alla trama della rete da pollaio, è detto foglio di *grafene*. Lo stesso grafene, un singolo foglio di grafite, è un nuovo promettente materiale per il settore dell'elettronica. I piani di grafene possono essere preparati in uno stato di estrema purezza e successivamente accatastati con molecole d'acqua che agiscono da colla. Il risultato è un materiale evanescente e sottile come la carta, ma molto forte e flessibile, che conduce elettricità ma risulta perfino più resistente del diamante. L'assorbimento di molecole di gas modifica le sue proprietà elettriche, rendendo il grafene un buon sensore per i gas.

Autoesame 3H.1A Supponete di tracciare un quadrato di 1,0 cm di lato con una matita che lascia sul foglio uno strato di grafite dello spessore di 315 nm. Stimate (a) il numero degli atomi di carbonio depositati e (b) il numero di moli.
[*Risposta*: (a) $4{,}1 \times 10^{18}$ atomi; (b) 7,7 μmol]

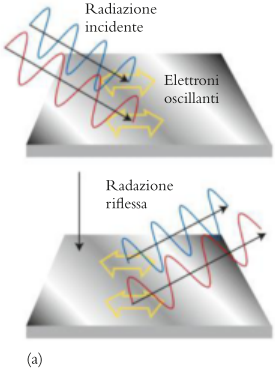
Autoesame 3H.1B Supponete di tracciare una linea lunga 10 cm e larga 0,5 mm con una matita che lascia sul foglio uno strato di grafite dello spessore di 710 nm. Stimate (a) il numero degli atomi di carbonio depositati e (b) il numero di moli.

I **materiali ceramici** sono ossidi inorganici tipicamente non cristallini dotati di struttura reticolare, che si produce mediante trattamento termico di una polvere. Comprendono molti minerali a base di silicati, come il quarzo (diossido di silicio, formula empirica SiO_2) e i superconduttori ad alta temperatura (vedi Interludio al termine del Focus 3). I materiali ceramici presentano forza e stabilità considerevoli, perché i loro legami ionici possiedono un'elevata componente covalente, e devono essere scissi per provocare un'eventuale deformazione del cristallo; ciò comporta che, se sollecitati fisicamente, essi si frantumano anziché piegarsi.

I solidi reticolari sono di regola duri e rigidi, a causa dei legami covalenti al loro interno; presentano punti di fusione e di ebollizione elevati.

3H.4 I solidi metallici

In un metallo i cationi sono tenuti insieme dalla loro interazione con il «mare» formato dagli elettroni che essi hanno messo a disposizione (si ricordi la Figura 1F.11). Per esempio, l'argento metallico è costituito da ioni Ag^+ tenuti insieme dagli elettroni sparsi nell'intero solido, uno per ciascun catione. La caratteristica lucentezza metallica è dovuta alla mobilità degli elettroni che formano il mare. Quando luce incidente colpisce la superficie di un metallo, il campo elettrico della radiazione imprime un moto oscillatorio agli elettroni mobili. Questi elettroni oscillanti irradiano a loro volta luce, che noi percepiamo come lucentezza; in pratica si tratta della re-emissione della luce incidente (**Figura 3H.9**). Gli elettroni oscillano in fase con la luce incidente, quindi generano luce della medesima frequenza. In altre parole la luce rossa riflessa da una superficie metallica sarà rossa, quella blu sarà blu. Per questa ragione l'immagine allo specchio (costituito da un sottile rivestimento metallico del vetro) è un ritratto fedele dell'oggetto riflesso.



(a)


(b)

Figura 3H.9 (a) Quando la luce di un particolare colore brilla sulla superficie di un metallo, gli elettroni della superficie oscillano in fase. Il moto oscillatorio genera un'onda elettromagnetica che si percepisce come l'immagine riflessa della sorgente. (b) Ciascuno degli specchi solari del centro Sandia National Laboratories (California, USA) è orientato secondo l'angolo migliore per riflettere la luce solare verso un collettore che utilizza l'energia incidente per generare elettricità. [Parte (b) Sandia National Laboratories/NREL (National Renewable Energy Laboratory).]

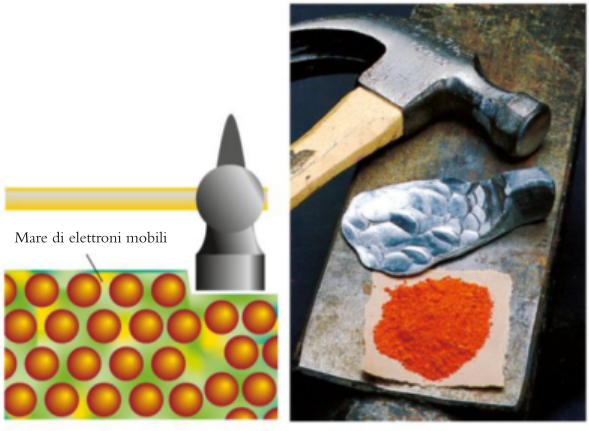


Figura 3H.10 (a) Quando con un colpo di martello si spostano i cationi di un metallo, gli elettroni mobili possono immediatamente rispondere seguendo i cationi nelle nuove posizioni, il metallo risulta quindi malleabile. (b) Questo pezzo di piombo è stato appiattito a colpi di martello, mentre i cristalli del composto ionico arancione di ossido di piombo (II) sono stati frantumati. (Parte (b) ©1985 Chip Clark-Fundamental Photographs.)
Animazione 3H.10

La mobilità degli elettroni spiega anche la **malleabilità**, cioè l'attitudine a lasciarsi foggiare per battitura, e la **duttilità**, ossia l'attitudine a lasciarsi tirare in fili. Essendo i cationi immersi in un mare di elettroni, il legame presenta ben poco carattere direzionale, e ciò permette di spingere un catione oltre i propri vicini senza grande fatica. Un colpo di martello può far scorrere un grande numero di cationi oltre i proprio vicini; il mare di elettroni si riadatta immediatamente e gli atomi si spostano facilmente nelle loro nuove posizioni (Figura 3H.10).

Poiché l'interazione tra ioni ed elettroni è la stessa in tutte le direzioni, la disposizione dei cationi in un metallo può essere rappresentata in forma di sfere rigide impacchettate tra loro senza che vi sia una direzione privilegiata. Un modello di legame che spiega le strutture e le proprietà di molti metalli è la **struttura compatta**, nell'ambito della quale le sfere che rappresentano i cationi si impacchettano riducendo al minimo gli spazi vuoti, come le arance sul banco di un fruttivendolo (Figura 3H.11).

Per rendersi conto di tale impacchettamento si osservi la Figura 3H.12. Nel primo strato (A) ogni sfera si situa al centro di un esagono di altre sfere. Le sfere del secondo strato (superiore, B) si situano nelle cavità del primo (Figura 3H.13). Il terzo strato occupa le cavità del secondo, e lo schema si ripete indefinitamente.

In effetti il terzo strato si può disporre in due modi alternativi. Nella Figura 3H.13 vi sono due tipi di cavità tra le sfere verdi del secondo strato: nel primo tipo, le cavità sono sovrastanti le sfere del primo strato, nell'altro tipo invece giacciono sulle cavità del primo strato. Se le sfere del terzo strato giacciono sulle cavità direttamente sovrastanti le sfere del primo strato (Figura 3H.14), allora il terzo strato riproduce lo strato A; il successivo riproduce B e così via. Da questa organizzazione scaturisce lo schema «ABABAB…» che chiamiamo



Figura 3H.11 Le cataste compatte di mele, arance e altri frutti sui banchi di un fruttivendolo forniscono un esempio del modo in cui gli atomi si impacchettano nei metalli formando cristalli a facce piane. (© Craig Lovell/Eagle Visions Photography/Alamy.)

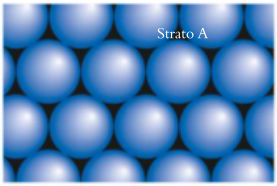


Figura 3H.12 Una struttura compatta si può realizzare in più tempi. Il primo strato (A) viene disposto con il minimo spreco di spazio.

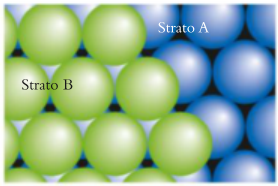


Figura 3H.13 Il secondo strato (B) viene disposto nelle cavità (le depressioni) tra le sfere del primo strato. Ciascuna sfera tocca sei altre sfere poste nel proprio strato, ma anche altre tre sfere appartenenti allo strato sottostante e tre appartenenti allo strato superiore.

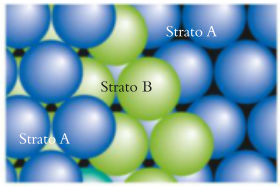


Figura 3H.14 Quando le sfere del terzo strato si collocano direttamente sulle particelle del primo strato si disegna una struttura «ABABAB…».

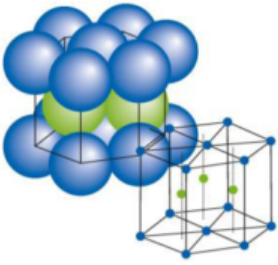


Figura 3H.15 Un frammento della struttura formata come descritto nella Figura 3H.14 mostra la simmetria esagonale della disposizione degli atomi e spiega l'origine della sua denominazione «esagonale compatta».

struttura esagonale compatta (hcp). La Figura 3H.15 mostra l'andamento esagonale della disposizione degli atomi. Dalla Figura 3H.15 si deduce che ciascuna sfera ha tre vicine più prossime nel piano sottostante, sei nel proprio piano e ancora tre nel piano superiore, il che dà un totale di 12. Si dice allora che il **numero di coordinazione**, ossia il numero dei vicini più prossimi di ciascun atomo è 12. È impossibile impacchettare sfere identiche con un numero di coordinazione maggiore di 12. Magnesio e zinco sono esempi di metalli che cristallizzano con la struttura hcp.

Nel secondo ordinamento le sfere del terzo strato giacciono nelle cavità del secondo strato che si trovano in diretta corrispondenza degli interstizi del primo strato (Figura 3H.16). Se chiamiamo C il terzo strato, la struttura risultante mostra lo schema «ABCABC…», che fornisce la **struttura cubica compatta** (ccp, Figura 3H.17), in quanto, se osservati da un lato degli strati, gli atomi disegnano cubi. La struttura ccp può essere immaginata come una serie di minuscoli cubi che si ripetono in tutte le direzioni. Il numero di coordinazione è nuovamente 12: ciascuna sfera ha tre vicine più prossime nello strato sottostante, sei nel proprio e tre nel successivo. Alluminio, rame e oro sono esempi di metalli che cristallizzano con una struttura ccp.

Perfino in una struttura compatta le sfere rigide non riempiono totalmente lo spazio del cristallo. Gli interstizi tra gli atomi si chiamano «lacune» e, per stabilire esattamente quanto spazio sia realmente occupato, occorre calcolare la frazione del volume totale occupata dalle sfere.

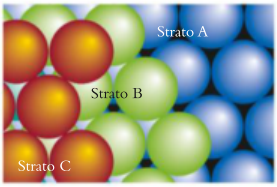


Figura 3H.16 In uno schema alternativo a quello della Figura 3H.14, le sfere del terzo strato sono disposte nelle cavità del secondo, direttamente sopra quelle del primo, determinando un assetto del tipo «ABCABC…».

O Il teorema di Pitagora asserisce che il quadrato dell'ipotenusa di un triangolo rettangolo è uguale alla somma dei quadrati dei due cateti. In altre parole, se l'ipotenusa ha lunghezza c e gli altri due lati a e b, si ha $a^2 + b^2 = c^2$. In questo caso, inoltre, $a = b$.

COME SI FA?

Per calcolare la frazione del volume totale occupata dalle sfere consideriamo una struttura ccp. Dapprima si osserva il modo in cui gli atomi, rappresentati in forma di sfere, si dispongono per formare il cubo. Nella Figura 3H.18, si vede che ai vertici del cubo si trovano otto sfere, ma solo 1/8 di ciascuna sfera si proietta all'interno del cubo, per cui le sfere ai vertici nel loro insieme contribuiscono al volume del cubo per $8 \times 1/8 = 1$ sfera. Su ciascuna delle sei facce è presente mezza sfera, per cui le sfere sulle facce contribuiscono per $6 \times 1/2 = 3$ sfere. Complessivamente, quindi, all'interno del cubo vi sono quattro sfere. La lunghezza della diagonale della faccia del cubo illustrata nella Figura 3H.18 è $4r$, con r uguale al raggio della sfera. Ciascuna delle due sfere ai vertici contribuisce per r e la sfera al centro della faccia per $2r$. Secondo il teorema di Pitagora la lunghezza del lato della faccia, a, è correlata con la diagonale da $a^2 + a^2 = (4r)^2$, vale a dire $2a^2 = 16r^2$, perciò $a = 8^{1/2}r$. Il volume del cubo sarà pertanto $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Il volume di ogni sfera è $4/3\pi r^3$, per cui il volume totale delle sfere interne al cubo vale $4 \times 4/3\pi r^3 = 16/3\pi r^3$. Il rapporto tra il volume occupato e il volume totale del cubo sarà pertanto

$$\frac{\text{Volume totale delle sfere}}{\text{Volume totale del cubo}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0{,}74\ldots$$

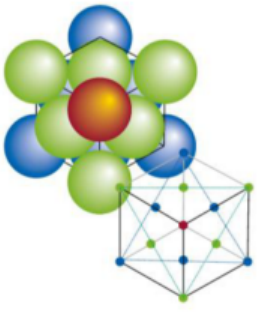


Figura 3H.17 Un frammento della struttura costruita come descritto nella Figura 3H.16 spiega l'origine della denominazione «cubica compatta» o «cubica a facce centrate» adottata per tale assetto. Gli strati A, B e C possono essere osservati lungo le diagonali delle facce del cubo e sono indicati dal diverso colore degli atomi.

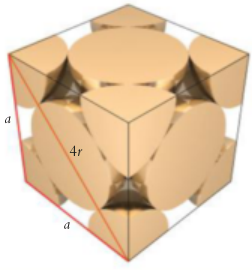


Figura 3H.18 La relazione che intercorre tra le dimensioni di una cella elementare a facce centrate e il raggio r delle sfere. Queste sono in contatto lungo la diagonale di una faccia.

Si è dunque dimostrato che il 74% dello spazio cristallino è occupato dalle sfere e dunque il 26% deve essere considerato vuoto. La struttura hcp presenta lo stesso numero di coordinazione 12 e, di conseguenza, deve caratterizzarsi per la stessa frazione di spazio occupato.

Se la cavità fra tre atomi viene direttamente coperta da un altro atomo, si ottiene una **lacuna tetraedrica**, in quanto risulta da quattro atomi situati ai vertici di un tetraedro regolare (Figura 3H.19). Nel reticolo compatto sussistono due lacune tetraedriche per ogni atomo. Quando la cavità in uno strato coincide con quella dello strato successivo si ottiene una **lacuna ottaedrica**, perché formata da sei atomi disposti ai vertici di un ottaedro regolare, come mostrato nella Figura 3H.19. Nel reticolo vi è una lacuna ottaedrica per ciascun atomo. Si noti che, risultando le lacune da due strati adiacenti ed essendo gli strati compatti identici in hcp e in ccp, il numero delle lacune è uguale nelle due strutture. Le lacune nella struttura compatta di un metallo possono essere riempite da atomi più piccoli, così da formare delle leghe (vedi Paragrafo 3I).

La scelta, eventuale, dell'una o dell'altra struttura da parte di un metallo dipende da quale assicura la minima energia, e questo dipende a sua volta dai particolari della struttura elettronica. In effetti alcuni elementi conseguono la minima energia adottando disposizioni completamente diverse, come si vedrà nel prossimo paragrafo.

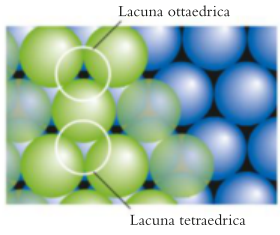


Figura 3H.19 La posizione delle lacune ottaedriche e tetraedriche. Le lacune tetraedriche sono il doppio delle lacune ottaedriche. Entrambi i tipi sono definiti da due strati compatti adiacenti, perciò figurano in misura uguale sia nella struttura hcp sia in quella ccp.

Molti metalli possiedono struttura compatta, con gli atomi ordinati nell'assetto esagonale o in quello cubico; le strutture compatte corrispondono al numero di coordinazione 12; esse presentano una lacuna ottaedrica e due tetraedriche per ciascun atomo.

3H.5 Le celle elementari

Per rappresentare un reticolo cristallino, basta concentrarsi su una piccola regione del cristallo ripetitiva. Il piccolo gruppo illustrato nella Figura 3H.17 esemplifica una **cella elementare**, la più piccola unità che, riprodotta iterativamente senza interruzioni e senza rotazioni, disegna l'intero cristallo (Figura 3H.20).

La cella elementare cubica compatta della Figura 3H.20 vede un atomo in ciascun vertice e uno al centro di ogni faccia e, per tale ragione, si definisce **struttura cubica a facce centrate** (fcc). Nella **struttura cubica a corpo centrato** (bcc) un solo atomo si situa al centro di un cubo formato da altri otto atomi (Figura 3H.21). Tale struttura non è compatta, e i metalli dotati della struttura cubica a corpo centrato spesso assumono per compressione una forma compatta. Ferro, sodio e potassio sono esempi di metalli che cristallizzano con reticolo bcc. La **struttura cubica primitiva** vede un atomo a ciascun vertice di un cubo. Le sfere che rappresentano gli atomi sono in contatto lungo gli spigoli (Figura 3H.22), e la struttura viene adottata, per quanto ne sappiamo, da un unico elemento, il polonio: in questo metalloide le forze covalenti sono talmente intense da prevalere sulla tendenza all'impacchettamento compatto caratteristica del legame metallico. Le celle elementari si disegnano rappresentando ciascun atomo con un punto, che ne segna la posizione del centro (Figura 3H.23).

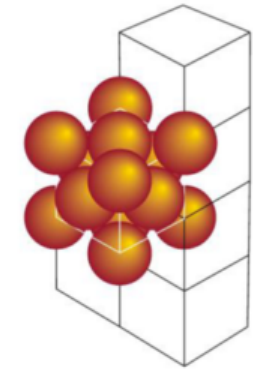


Figura 3H.20 L'intera struttura cristallina è costruita da un unico tipo di cella elementare accatastando le celle senza intervalli.

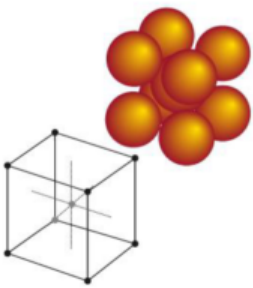


Figura 3H.21 La struttura cubica a corpo centrato (bcc). Non è così compatta come quella cubica a facce centrate e quella esagonale compatta, ed è meno comune, tra i metalli, di quelle compatte. Su questo modello si basano alcune strutture ioniche.

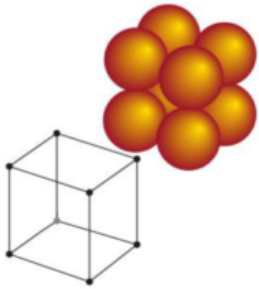


Figura 3H.22 Una cella elementare cubica primitiva mostra un atomo a ciascun vertice. Si riscontra raramente nei metalli.

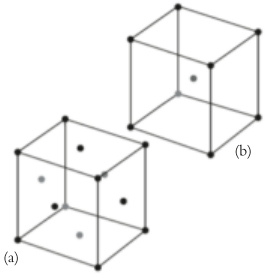


Figura 3H.23 Celle elementari delle strutture (a) ccp (fcc) e (b) bcc nelle quali ciascun puntino segna la posizione del centro delle sfere.

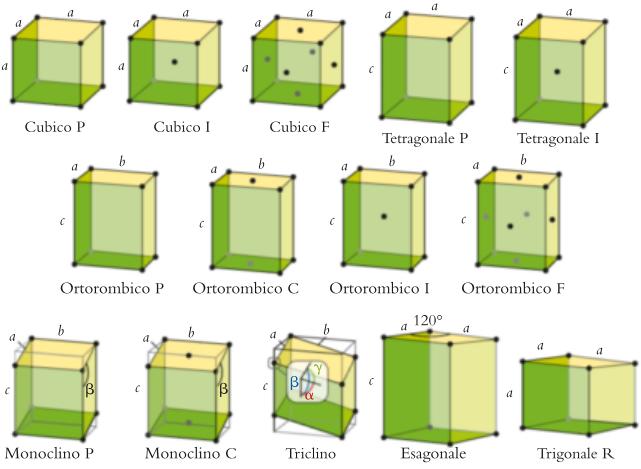


Figura 3H.24 I 14 reticoli di Bravais. P, primitivo; I, a corpo centrato; F, a facce centrate; C, con un punto del reticolo su due facce opposte; R, romboedrico (il rombo è un parallelogramma con angoli interni diversi da 90°).



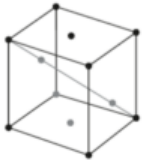
Figura 3H.25 Non è possibile ricoprire una superficie piana con pentagoni regolari senza lasciare lacune. Altrettanto vale per gli ettagoni.

Tutte le strutture cristalline possono essere espresse in funzione di soli 14 schemi fondamentali di celle elementari dette **reticoli di Bravais** (Figura 3H.24). Dai reticoli di Bravais sono assenti le forme pentagonali regolari: i pentagoni regolari (pentagoni con lati della stessa lunghezza e angoli tutti uguali) non possono ricoprire lo spazio senza lasciare interruzioni (Figura 3H.25). Analogamente è impossibile ordinare eptagoni (sette lati) o forme poligonali superiori in modo da ricoprire l'intero spazio; per questo essi non figurano tra i reticoli di Bravais.

Il numero degli atomi costituenti la cella elementare si computa rilevandone la condivisione con le celle contigue:

- un atomo al centro di una cella vi appartiene per intero, e quindi viene conteggiato come uno;
- un atomo situato su una faccia è condiviso tra due celle e conta per metà;
- un atomo situato al vertice è condiviso tra otto celle e quindi contribuisce per un ottavo di atomo.

Come si è notato in precedenza per la struttura fcc, gli otto atomi ai vertici contribuiscono a formare la cella per $8 \times 1/8 = 1$ atomo. I sei atomi al centro delle facce contribuiscono per $6 \times 1/2 = 3$ atomi (Figura 3H.26). Il numero totale degli atomi di una cella elementare fcc è quindi $1 + 3 = 4$, e la massa della cella elementare vale quattro volte quella dell'atomo. Per quanto concerne la cella bcc (come quella della Figura 3H.23b) si conta 1 per l'atomo centrale e un ottavo per ognuno di quelli ai vertici, il che rende in tutto $1 + (8 \times 1/8) = 2$.



2

Autoesame 3H.2A Quanti atomi ci sono in una cella cubica primitiva (vedi Figura 3H.22)?

[*Risposta*: 1]

Autoesame 3H.2B Quanti atomi ci sono in una struttura costituita da celle elementari come quella illustrata in (**2**), che vede un atomo a ciascun vertice, due su facce opposte e due dentro la cella, lungo la diagonale?

Il modo migliore per determinare il tipo di cella elementare adottato da un metallo lo offre la diffrazione dei raggi X, che fornisce una caratteristica figura di diffrazione per ogni tipo di cella elementare (vedi Tecniche principali 3). Tuttavia, un procedimento più semplice, che può servire a distinguere tra strut-

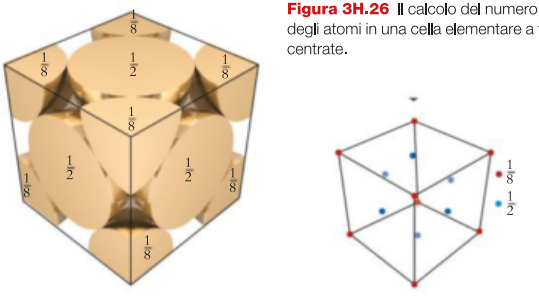


Figura 3H.26 Il calcolo del numero netto degli atomi in una cella elementare a facce centrate.

ture compatte e non, consiste nel misurare la densità del metallo. Si calcola la densità delle celle elementari ipotizzabili e la si confronta con i dati sperimentali per determinare quale struttura rende conto della densità osservata. Poiché la densità è una proprietà intensiva, vale a dire non dipende dalle dimensioni del campione (*Fondamenti* A), essa vale sia per la cella elementare sia per i campioni macroscopici. Questo metodo non permette di distinguere gli impacchettamenti compatti cubico ed esagonale, perché hanno il medesimo numero di coordinazione e, pertanto, la medesima densità (per un dato elemento).

ESEMPIO 3H.1 **La deduzione della struttura di un metallo dalla densità**

Uno dei motivi per cui il rame è di grande valore è la sua elevata malleabilità, che è correlata alla sua struttura. Supponete che vi sia stato richiesto di esaminare in che modo diversi tipi di trattamento termico influiscono sulla struttura cristallina del rame. Un modo per individuare una variazione di struttura è sulla base della densità. Dopo un certo tipo di trattamento termico, il rame presenta la densità 8,93 $g \cdot cm^{-3}$. Il metallo ha maggiore probabilità di risultare (a) cubico a corpo centrato oppure (b) compatto? Il raggio atomico è 128 pm.

STRATEGIA Calcoleremo la densità del metallo supponendo prima che la struttura sia bcc, poi che sia ccp (fcc). La struttura la cui densità risulti più prossima al valore sperimentale sarà con maggiore probabilità quella effettiva. La massa della cella elementare è data da quella degli atomi che essa contiene. La massa di ciascun atomo è uguale alla massa molare dell'elemento diviso la costante di Avogadro. Il volume di una cella elementare cubica dipende dalla lunghezza del suo spigolo, e questa si ottiene dal raggio dell'atomo metallico, applicando il teorema di Pitagora, nonché dalla geometria della cella.

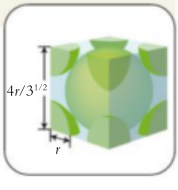
RISOLUZIONE (a) Per calcolare la densità della cella bcc si pone la diagonale della faccia di una cella uguale a f, e la lunghezza della diagonale interna del cubo uguale a b. Dalla Figura 3H.27b e in base al teorema di Pitagora, $a^2 + f^2 = b^2 = (4r)^2$. Il teorema di Pitagora dice anche che $f^2 = 2a^2$, quindi

$$a^2 + f^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

Segue che $3a^2 = (4r)^2$ e, perciò, $a = 4r/3^{1/2}$. Ciascuna cella elementare contiene $8 \times 1/8 + 1 = 2$ sfere, quindi la massa totale della cella elementare cubica a corpo centrato è $2M/N_A$. In sostanza

da $d = m/a^3$, $m = M/N_A$ e $a = 4r/3^{1/2}$,

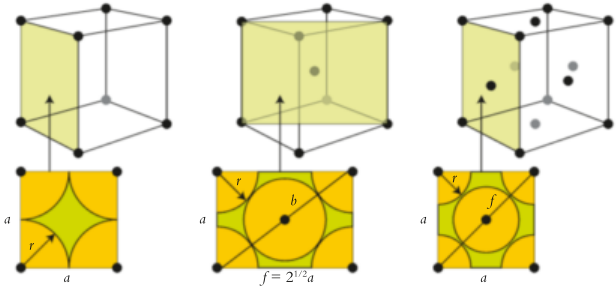
$$d = \frac{\overbrace{2M/N_A}^{\text{massa}}}{\underbrace{(4r/3^{1/2})^3}_{\text{volume}}} = \frac{3^{3/2} \times 2M}{N_A(4r)^3} = \frac{3^{3/2}M}{32N_A r^3}$$



Il raggio di 128 pm corrisponde a $1{,}28 \times 10^{-8}$ cm e la massa molare del rame (dalla tavola periodica) è 63,55 g·mol^{-1}. La densità prevista sarà allora

da $d = 3^{3/2}M(32N_A r^3)$,

$$d = \frac{3^{3/2} \times (63{,}55\ \text{g·mol}^{-1})}{32 \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 8{,}17\ \text{g·cm}^{-3}$$



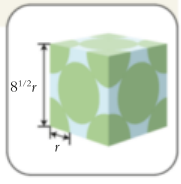
(a) Cubica primitiva (b) Cubica a corpo centrato (c) Cubica a facce centrate

Figura 3H.27 Le geometrie delle tre celle elementari cubiche; in evidenza la relazione tra le dimensioni della cella e il raggio, *r*, della sfera che rappresenta un atomo o uno ione. Il lato della cella è *a*, la diagonale interna è *b*, la diagonale della faccia è *f*.

(b) Nel Paragrafo 3H.4 abbiamo stabilito che la lunghezza, *a*, dello spigolo di una cella elementare fcc composta da sfere di raggio *r* è $a = 8^{1/2}r$. Il volume della cella elementare è a^3 (Figura 3H.27c). Dato che la cella contiene quattro atomi, la massa, *m*, di una cella elementare vale quattro volte quella di un atomo (M/N_A). La densità, *d*, sarà dunque:

da $d = m/a^3$, $m = M/N_A$ e $a = 8^{1/2}r$,

$$d = \frac{\overbrace{4M/N_A}^{\text{massa}}}{\underbrace{(8^{1/2}r)^3}_{\text{volume}}} = \frac{4M}{8^{3/2}N_A r^3}$$



da $d = 4M(8^{3/2}N_A r^3)$,

$$d = \frac{4 \times (63{,}55\ \text{g·mol}^{-1})}{8^{3/2} \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 8{,}90\ \text{g·cm}^{-3}$$

CONCLUSIONI Il valore per la struttura a corpo centrato, 8,17 g · cm^{-3}, si distacca da quello sperimentale di 8,93 g·cm^{-3} più di quello corrispondente alla struttura compatta, 8,90 g·cm^{-3}. Questa differenza suggerisce che il rame abbia struttura compatta. In effetti, la tecnica di diffrazione dei raggi X mostra che, a temperatura ambiente, il rame adotta la struttura cubica compatta.

Autoesame 3H.3A Il raggio atomico dell'argento è 144 pm e la densità è 10,5 g·cm^{-3}. La struttura è quella compatta o quella cubica a corpo centrato?

[*Risposta*: Cubica a corpo centrato]

Autoesame 3H.3B Il raggio atomico del ferro è 124 pm e la densità 7,87 g·cm^{-3}. La densità si accorda con la struttura compatta o con quella cubica a corpo centrato?

Esercizi correlati 3H.13, 3H.14

Tutte le strutture cristalline derivano dai 14 reticoli di Bravais. Gli atomi di una cella elementare si contano determinando la frazione di ciascun atomo che risiede nella cella stessa. Il tipo di cella elementare adottato da un metallo può essere determinato mediante misure di densità.

3H.6 I solidi ionici

Le strutture dei solidi ionici sono basate sullo stesso tipo di disposizioni ordinate di sfere che caratterizzano i metalli, ma sono complicate dalla presenza di ioni di carica opposta e di raggio diverso. Il cloruro di sodio, per esempio, si raffigura impacchettando sfere positive di raggio 102 pm, che rappresentano gli ioni Na^+, e sfere negative di raggio 181 pm, che rappresentano gli ioni Cl^-, in modo tale che la struttura abbia la minima energia possibile. Essendo il cristallo nel suo insieme elettricamente neutro, ciascuna cella elementare deve rispecchiare la stechiometria del composto ed essere di per sé elettricamente neutra.

Un buon punto di partenza è costituito da una delle strutture compatte. Dato che solitamente gli anioni sono più grandi dei cationi ai quali si accompagnano, la struttura di un solido ionico può essere ricondotta a una struttura compatta di anioni. Possiamo immaginare che i grandi anioni generino una versione leggermente espansa della struttura compatta e che i cationi, più piccoli, occupino alcune delle lacune, allargate, del reticolo espanso. Una lacuna tetraedrica leggermente allargata è ancora relativamente piccola e può accomodare soltanto cationi piccoli. Le lacune ottaedriche sono più grandi e ospitano cationi decisamente più voluminosi.

La **struttura tipo salgemma** è una struttura ionica comune che trae il nome dalla forma minerale del cloruro di sodio. In questa struttura, gli ioni Cl^- sono situati nei vertici e al centro delle facce di un cubo, formando un cubo a facce centrate (Figura 3H.28). Tale disposizione equivale alla disposizione a impacchettamento cubico compatto (ccp) espansa: l'espansione impedisce che gli anioni si mantengano in contatto e ne riduce la repulsione reciproca, aprendo nel contempo lacune abbastanza grandi da far posto agli ioni Na^+. Questi si adattano alle lacune ottaedriche tra gli ioni Cl^-. Per ogni anione della disposizione compatta vi è una lacuna ottaedrica, quindi tutte le lacune ottaedriche sono occupate. Se si osserva attentamente la struttura si può vedere che ciascun anione è attorniato da sei cationi e ciascun catione da sei anioni. Lo schema si ripete indefinitamente: ogni ione appare circondato da sei ioni di carica opposta (Figura 3H.29). Un cristallo di cloruro di sodio è un insieme ordinato tridimensionale costituito da un enorme numero di questi cubetti.

Il «numero di coordinazione» nei solidi ionici corrisponde al numero degli ioni di carica *opposta* che circondano immediatamente un determinato ione. Nella struttura tipo salgemma il numero di coordinazione dei cationi, così come quello degli anioni, è 6; per questo la struttura è denominata nel suo insieme *a coordinazione (6,6)*. In questa notazione la prima cifra indica il numero di coordinazione del catione, la seconda quello dell'anione. La struttura del salgemma

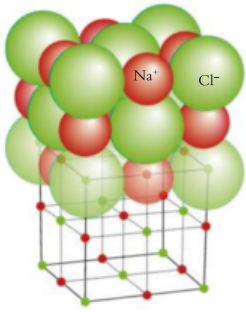


Figura 3H.28 La disposizione degli ioni nella struttura tipo salgemma. In alto, la cella elementare, che mostra l'impacchettamento dei singoli ioni; in basso, la rappresentazione della stessa struttura a mezzo di punti colorati che identificano il centro degli ioni.
Animazione 3H.28

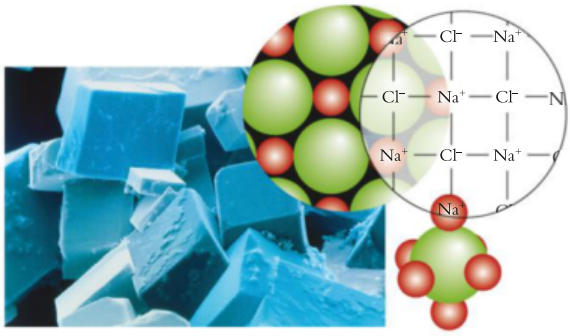


Figura 3H.29 Miliardi di celle elementari si impacchettano a disegnare le facce piane del cristallo di cloruro di sodio visibile nella micrografia. Il primo inserto (in alto a sinistra) mostra alcune celle elementari impacchettate, il secondo identifica i singoli ioni. Il terzo, in basso a destra, illustra la coordinazione dei sei cationi contigui intorno all'anione. (Foto: Andrew Syred/Science Source.)

si ritrova in un certo numero di altri minerali aventi ioni di uguale numero di carica, tra i quali KBr, RbI, CaO e AgCl. Ricorre comunemente quando cationi e anioni hanno raggio molto differente, nel qual caso i cationi possono adattarsi alle lacune ottaedriche di una disposizione di anioni cubica a facce centrate. Il **rapporto radiale**, ρ (rho), definito da

$$\text{Rapporto radiale} = \frac{\text{raggio dello ione più piccolo}}{\text{raggio dello ione più grande}} \quad \text{o} \quad \rho = \frac{r_{\text{minore}}}{r_{\text{maggiore}}} \qquad (1)$$

offre un criterio per prevedere il tipo di struttura. Pur verificandosi numerose eccezioni, si può prevedere la struttura tipo salgemma quando il rapporto radiale rientra nel campo 0,4-0,7. Per esempio, il raggio dello ione Mg^{2+} è 72 pm e quello dello ione O^{2-} è 140 pm. Pertanto, per MgO,

$$\rho = \frac{\overbrace{72 \text{ pm}}^{\text{raggio di } Mg^{2+}}}{\underbrace{140 \text{ pm}}_{\text{raggio di } O^{2-}}} = 0{,}51$$

Questo rapporto si accorda con la struttura tipo salgemma, che nella realtà si osserva per i cristalli di MgO.

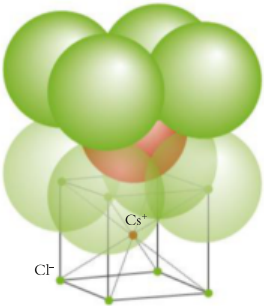


Figura 3H.30 La struttura tipo cloruro di cesio: in alto la cella elementare e in basso una seconda cella mostra la posizione del centro degli ioni.

Quando i raggi del catione e dell'anione sono comparabili e $\rho > 0{,}7$, intorno al catione trovano posto più anioni. Così gli ioni possono adottare la **struttura tipo cloruro di cesio**, esemplificata appunto dal cloruro di cesio, CsCl (Figura 3H.30). Il raggio di uno ione Cs^+ è di 167 pm e quello di uno ione Cl^- è di 181 pm, dando un rapporto radiale di 0,923 (i due ioni hanno dunque pressappoco le stesse dimensioni). In questa struttura gli anioni formano un sistema cubico primitivo espanso, che vede uno ione Cl^- a ciascuno degli otto vertici di una cella elementare cubica. Al centro della cella si apre una cospicua lacuna «cubica» nella quale può trovare alloggio lo ione Cs^+. Si può ugualmente dire che è Cl^- a occupare la lacuna centrale di una cella elementare cubica con otto ioni Cs^+ ai vertici (Figura 3H.31). Entrambi i tipi di ione presentano numero di coordinazione 8, e la struttura complessiva è *a coordinazione (8,8)*. Questa struttura è assai meno comune di quella tipo salgemma, ma la si ritrova anche in CsBr, CsI, TlCl e TlBr.

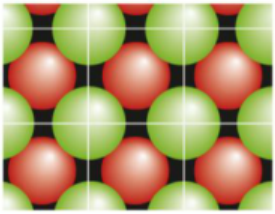


Figura 3H.31 La reiterazione della cella elementare del cloruro di cesio genera l'intero cristallo. Questa vista di un lato del cristallo mette in evidenza sei celle elementari impacchettate insieme.
Animazione 3H.31

Quando il rapporto radiale è minore di 0,4 circa, valore che si riscontra quando i cationi sono significativamente più piccoli degli anioni, possono essere occupate le piccole lacune tetraedriche. Un esempio è offerto dalla **struttura tipo zincoblenda** (o *struttura tipo sfalerite*), che trae il nome da una forma dello ZnS minerale (Figura 3H.32). Essa si basa su un reticolo cubico compatto espanso di anioni voluminosi S^{2-}, con i piccoli cationi Zn^{2+} che occupano la metà delle lacune tetraedriche. Ciascuno ione Zn^{2+} è attorniato da quattro ioni S^{2-}, e ciascuno ione S^{2-} è attorniato da quattro ioni Zn^{2+}; la struttura tipo zincoblenda presenta perciò *coordinazione (4,4)*.

Autoesame 3H.4A Prevedete (a) il tipo di struttura e (b) il tipo di coordinazione che caratterizzano il cloruro di ammonio solido. Assumete che lo ione ammonio possa essere rappresentato da una sfera di raggio 151 pm.

[*Risposta*: (a) Struttura tipo cloruro di cesio; (b) coordinazione (8,8)]

Autoesame 3H.4B Prevedete (a) il tipo di struttura e (b) il tipo di coordinazione che caratterizzano il solfuro di calcio solido.

Trattando la struttura dei solidi siamo soliti considerare gli ioni come sfere del raggio appropriato, che impacchettiamo nell'assetto caratterizzato dalla minima energia. Se, però, il legame non è ionico puro, tale semplice disposizione basata sull'impacchettamento di sfere deve essere adattata in modo da preve-

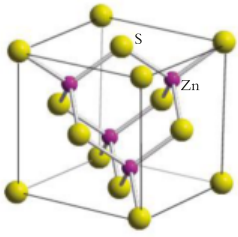


Figura 3H.32 La struttura tipo zincoblenda (o tipo sfalerite). I quattro ioni zinco, in viola, formano un tetraedro dentro la cella elementare cubica a facce centrate composta di ioni solfuro (in giallo). Gli ioni zinco occupano la metà delle lacune tetraedriche tra gli ioni solfuro. Ciascuno ione zinco è attorniato da quattro ioni solfuro; ciascuno ione solfuro, peraltro, è analogamente attorniato da quattro ioni zinco.

dere altri tipi di assetti. Laddove il legame presenta in misura significativa carattere covalente, certe orientazioni sono favorite rispetto ad altre e quindi gli ioni si disporranno in specifiche posizioni l'uno intorno all'altro. Troviamo un esempio nell'arseniuro di nichel, NiAs. Qui i minuscoli cationi Ni^{3+} polarizzano i voluminosi anioni As^{3-}, e i legami presentano in qualche misura carattere covalente (come si è visto nel Capitolo 2D). Gli ioni si impacchettano pertanto in un assetto alquanto diverso da quello previsto dal modello puramente ionico basato su sfere (Figura 3H.33). Una volta nota la struttura di un composto ionico, si può stimare la sua densità adottando un approccio simile a quello illustrato per i metalli.

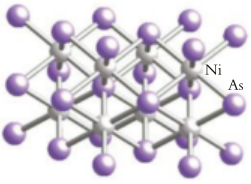


Figura 3H.33 La struttura dell'arseniuro di nichel, NiAs. Strutture atipiche come questa si trovano spesso quando comincia ad acquistare importanza il legame covalente e gli ioni sono costretti ad assumere l'uno rispetto all'altro posizioni specifiche, al fine di massimizzare il loro legame.

ESEMPIO 3H.2 **Stimare la densità di un solido ionico**

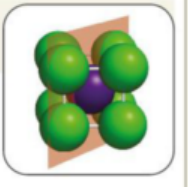
Il cloruro di cesio viene studiato come possibile trattamento alternativo contro i tumori. Si ritiene che il suo effetto terapeutico dipenda dalla notevole grandezza del suo catione. Stimate la densità del cloruro di cesio a partire dalla sua struttura cristallina.

PREVISIONE Le densità dei composti ionici sono in genere dell'ordine di pochi grammi a centimetro cubico.

STRATEGIA Come per i metalli, la densità di un solido macroscopico è identica a quella della sua cella unitaria. Il volume della cella elementare del cloruro di cesio è quello di un cubo, la lunghezza del cui spigolo si ricava applicando il teorema di Pitagora. La massa della cella elementare si ottiene conteggiando il numero degli ioni di ciascun tipo e usando le rispettive masse (la sua massa molare diviso la costante di Avogadro; la massa molare di uno ione differisce in modo trascurabile da quella dell'elemento da cui tale ione deriva). La densità si ricava dividendo la massa per il volume. Si assume che i cationi e gli anioni si tocchino a vicenda lungo le diagonali (come per il cloruro di cesio) o lungo i lati, come per il salgemma.

RISOLUZIONE

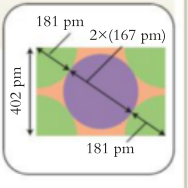
Il raggio dello ione Cs^+ è 167 pm e quello di Cl^- 181 pm. Pertanto, la lunghezza della diagonale della cella elementare è, da $r(Cl^-) + 2r(Cl^+) + r(Cl^-)$:



$$b = \overbrace{181}^{r(Cl^-)} + 2\overbrace{(167)}^{r(Cs^+)} + \overbrace{181}^{r(Cl^-)}\ \text{pm} = 696\ \text{pm}$$

corrispondenti a $6{,}96 \times 10^{-8}$ cm (Figura 3H.27b).

La lunghezza del lato, a, è legata a b dalla relazione $a = b/3^{1/2}$ (si ricordi l'Esempio 3H.1).



Il volume della cella unitaria è quindi $a^3 = (b/3^{1/2})^3$.

Ogni cella elementare a corpo centrato contiene uno ione Cs^+ (di massa molare 132,91 g·mol^{-1}) e uno ione Cl^- (di massa molare 35,45 g·mol^{-1}). La massa complessiva della cella unitaria è data dalla somma delle due masse divisa per la costante di Avogadro, N_A.

Da $d = M/N_A(b/3^{1/2})^3$,

$$d = \frac{(132{,}91 + 35{,}45)\ \text{g·mol}^{-1}}{(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (6{,}96 \times 10^{-8}\ \text{cm}/3^{1/2})^3} = 4{,}31\ \text{g·cm}^{-3}$$

CONCLUSIONI Il valore calcolato rientra nell'intervallo previsto, mentre il valore sperimentale è 3,99 g·cm^{-3}. La discrepanza è probabilmente imputabile al fatto che si assume che gli ioni si comportino come sfere rigide.

Autoesame 3H.5A Stimate la densità del cloruro di sodio a partire dalla sua struttura cristallina.

[*Risposta*: 2,14 $g \cdot cm^{-3}$; valore sperimentale: 2,17 $g \cdot cm^{-3}$]

Autoesame 3H.5B Stimate la densità dello ioduro di cesio a partire dalla sua struttura cristallina.

Esercizi correlati 3H.31, 3H.32

Gli ioni si impacchettano nella struttura cristallina regolare che corrisponde alla minima energia. La struttura adottata dipende dal rapporto radiale catione/anione. Il carattere covalente di un legame ionico impone direzionalità al legame.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

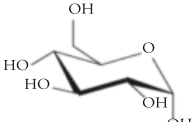
Avete imparato che i solidi si classificano come molecolari, reticolari, metallici o ionici, e che le strutture cristalline possono essere descritte sulla base delle loro celle unitarie. Avete imparato, inoltre, che il modo principale di rappresentare le strutture cristalline è descriverle come una serie di sfere rigide impacchettate secondo assetti caratteristici, che dipendono dalle loro dimensioni relative e dalle cariche.

● Quali abilità avete acquisito?

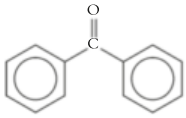
- ☐ **1.** Descrivere le proprietà e le strutture di solidi molecolari, reticolari, metallici e ionici (Paragrafi 3H.1-3H.4).
- ☐ **2.** Determinare la frazione di spazio occupata in un dato reticolo cristallino (Paragrafo 3H.4).
- ☐ **3.** Indicare il numero di coordinazione di un atomo o di uno ione in un dato reticolo cristallino (Paragrafo 3H.4).
- ☐ **4.** Trovare il numero di atomi o di ioni in una data cella elementare (Autoesame 3H.2).
- ☐ **5.** Ricavare la struttura cristallina di un metallo dalla sua densità (Esempio 3H.1).
- ☐ **6.** Descrivere la struttura di un solido ionico e stimarne la densità (Esempio 3H.2).
- ☐ **7.** Prevedere la struttura di un solido ionico sulla base dei raggi relativi degli ioni che lo costituiscono (Paragrafo 3H.6).

CAPITOLO 3H Esercizi

3H.1 Il glucosio ($C_6H_{12}O_6$), il benzofenone ($C_6H_5COC_6H_5$) e il metano esemplificano i composti che forniscono solidi molecolari. Le strutture del glucosio e del benzofenone sono riportate qui di seguito. (a) Di quale tipo sono le forze che tengono insieme queste molecole nel solido molecolare? (b) Disponete i due solidi secondo il punto di fusione crescente.



Glucosio



Benzofenone

3H.2 Il clorometano (CH_3Cl) e l'acido acetico (CH_3COOH) formano solidi molecolari. (a) Di quale tipo sono le forze che tengono insieme queste molecole nel solido molecolare? (b) Disponete i due solidi in ordine di punto di fusione crescente.

3H.3 Classificate ciascuno dei seguenti solidi come ionico, reticolare, metallico o molecolare: (a) quarzo, SiO_2; (b) calcare, $CaCO_3$; (c) ghiaccio secco, CO_2; (d) saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$; (e) polietilene, un polimero con molecole costituite da catene di migliaia di unità —CH_2CH_2—.

3H.4 Classificate ciascuno dei seguenti solidi come ionico, reticolare, metallico o molecolare: (a) pirite (l'oro degli sciocchi), FeS_2; (b) ottano (un componente della benzina), C_8H_{18}; (c) nitruro di boro cubico (un composto avente struttura simile a quella del diamante, ma con atomi di boro e di azoto alternati), BN; (d) solfato di calcio (gesso), $CaSO_4$; (e) il cromo della cromatura di una motocicletta.

3H.5 Tre sostanze sconosciute sono state esaminate per essere classificate. Nella tabella sottostante sono riepilogati i risultati degli esami condotti. Rifacendovi alla Tabella 3H.1,

classificate le sostanze A, B e C come solidi metallici, ionici, reticolari o molecolari.

Sostanza	Aspetto	Punto di fusione/°C	Conduttività elettrica	Solubilità in acqua
A	duro, bianco	800	solo se disciolto in acqua	solubile
B	lucente, malleabile	1500	elevata	insolubile
C	soffice, giallo	113	nulla	insolubile

3H.6 Tre sostanze sconosciute sono state esaminate per essere classificate. Nella tabella sottostante sono riepilogati i risultati degli esami condotti. Rifacendovi alla Tabella 3H.1, classificate le sostanze X,Y e Z come solidi metallici, ionici, reticolari o molecolari.

Sostanza	Aspetto	Punto di fusione/°C	Conduttività elettrica	Solubilità in acqua
X	fragile, bianco,	146	nulla	solubile
Y	molto duro, incolore	1600	nulla	insolubile
Z	duro, arancione	398	solo se disciolto in acqua	solubile

3H.7 Il ferro cristallizza nella struttura bcc e il suo raggio atomico è 124 pm. Determinate (a) il numero degli atomi nella cella elementare; (b) il numero di coordinazione del reticolo; (c) la lunghezza dello spigolo della cella elementare.

3H.8 Il metalloide polonio (che Marie Curie denominò in ricordo della sua patria, la Polonia) cristallizza nella struttura cubica primitiva, con un atomo a ciascun vertice di una cella elementare cubica. Il polonio ha raggio atomico 167 pm. Disegnate la cella e determinate: (a) il numero degli atomi nella cella elementare; (b) il numero di coordinazione del reticolo; (c) la lunghezza dello spigolo della cella elementare.

3H.9 Calcolate la densità di ognuno dei metalli seguenti sulla base dei dati forniti: (a) alluminio, struttura fcc, raggio atomico 143 pm; (b) potassio, struttura bcc, raggio atomico 227 pm.

3H.10 Calcolate la densità di ognuno dei metalli seguenti sulla base dei dati forniti: (a) nichel, struttura fcc, raggio atomico 125 pm; (b) rubidio, struttura bcc, raggio atomico 248 pm.

3H.11 Calcolate il raggio atomico di ognuno dei seguenti elementi in base ai dati forniti: (a) platino, struttura fcc, densità 21,45 $g \cdot cm^{-3}$; (b) tantalio, struttura bcc, densità 16,65 $g \cdot cm^{-3}$.

3H.12 Calcolate il raggio atomico di ognuno dei seguenti elementi in base ai dati forniti: (a) argento, struttura fcc, densità 10,50 $g \cdot cm^{-3}$; (b) cromo, struttura bcc, densità 7,19 $g \cdot cm^{-3}$.

3H.13 La densità del rodio è 12,42 $g \cdot cm^{-3}$ e il raggio atomico 134 pm. Il metallo adotta una struttura con cella elementare cubica compatta o cubica a corpo centrato?

3H.14 La densità del molibdeno è 10,22 $g \cdot cm^{-3}$ e il raggio atomico 136 pm. Il metallo adotta una struttura con cella elementare cubica compatta o cubica a corpo centrato?

3H.15 Una forma del silicio presenta densità 2,33 $g \cdot cm^{-3}$ e cristallizza nel reticolo cubico con spigolo della cella elementare di 543 pm. (a) Qual è la massa della cella elementare? (b) Quanti atomi di silicio contiene la cella elementare?

3H.16 Il cripton cristallizza con cella elementare cubica a facce centrate di spigolo 559 pm. (a) Quale densità avrà il cripton solido? (b) Qual è il raggio atomico del cripton? (c) Qual è il volume di un atomo di cripton? (d) Ove si consideri ciascun atomo alla stregua di una sfera rigida, quale percentuale dello spazio rimarrà vuota nella cella elementare?

3H.17 Quale percentuale di spazio risulta occupata da cilindri di lunghezza l e raggio r fittamente impacchettati?

3H.18 Calcolate il raggio della cavità formata da tre dischi circolari di raggio r disposti nell'assetto piano compatto. Verificate la risposta sperimentalmente con l'ausilio di tre dischi e misurando il raggio della cavità che disegnano.

3H.19 Confrontate ibridizzazione e struttura del carbonio nel diamante e nella grafite. In che modo queste caratteristiche spiegano le proprietà dei due allotropi?

3H.20 La grafite ordinaria «esagonale» ha una struttura in cui si ripete un'alternanza di strati di tipo ABAB… ; la «grafite romboedrica» presenta invece una ripetizione del tipo ABCABC… , dove lo strato C è sfalsato rispetto agli altri due. Disegnate la struttura della grafite romboedrica.

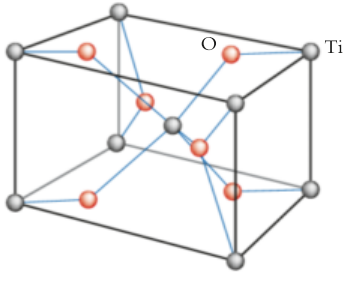
3H.21 Fogli di grafene dello spessore di un atomo sono stati preparati per la prima volta nel laboratorio di Andre Geim e Kostya Novoselov all'Università di Manchester. I due ricercatori raccolsero granelli di grafite con del nastro adesivo e poi staccarono gli strati gli uni dagli altri applicandovi sopra un altro pezzo di nastro adesivo, fino a che non rimase soltanto un singolo strato. Supponete di aver ripetuto questo processo con un pezzo di nastro adesivo largo 2,0 cm, fino a che non è rimasto un singolo strato che copriva completamente 1,0 cm del nastro. Stimate (a) il numero di atomi di carbonio rimasti sul pezzo di nastro e (b) la quantità in moli.

3H.22 Uno strato di grafene spesso 12 atomi è stato depositato su un wafer circolare di silicio, avente diametro di 1,2 cm. Stimate (a) il numero di atomi di carbonio depositati sul wafer e (b) la quantità in moli.

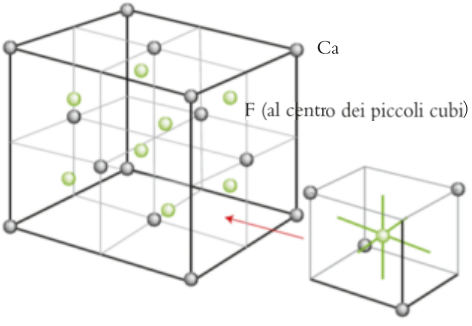
3H.23 L'arseniuro di indio cristallizza secondo la struttura della sfalerite (Figura 3H.32). (a) Quali sono i numeri di coordinazione degli ioni indio e arseniuro? (b) Qual è la formula dell'arseniuro di indio?

3H.24 A seconda della temperatura, il cloruro di rubidio può esistere nella struttura di tipo salgemma (Figura 3H.25) o in quella di tipo cloruro di cesio (Figura 3H.30). (a) Quali sono i numeri di coordinazione degli ioni rubidio e cloruro in ciascuna delle due strutture? (b) In quale di tali strutture il rubidio occupa la lacuna più ampia?

3H.25 Per ciascuno dei solidi seguenti calcolate il numero dei cationi, degli anioni e delle unità formula in una cella elementare: (a) cella elementare del cloruro di cesio, Figura 3H.30; (b) cella elementare del rutilo (TiO_2) qui illustrata; (c) qual è il numero di coordinazione degli ioni nel rutilo?



3H.26 Per ciascuno dei solidi seguenti calcolate il numero dei cationi, degli anioni e delle unità formula a cella elementare: (a) cella elementare del salgemma, Figura 3H.28; (b) cella elementare della fluorite (CaF_2), qui illustrata. (c) Quali sono i numeri di coordinazione degli ioni nella fluorite?



3H.27 Un ossido del renio cristallizza con una cella unitaria cubica che presenta un catione renio su ciascun vertice del cristallo. (a) Determinate i numeri di coordinazione dei due ioni. (b) Scrivete la formula dell'ossido.

3H.28 Quando un ossido dell'uranio cristallizza, i cationi uranio adottano una disposizione cubica compatta espansa con uno ione ossido al centro di ciascuna lacuna tetraedrica. (a) Determinate i numeri di coordinazione dei due ioni. (b) Scrivete la formula dell'ossido.

3H.29 Con l'ausilio dei rapporti radiali indicate il numero di coordinazione del catione in (a) RbF; (b) MgO; (c) NaBr. (Vedi Figura 1E.6 per i dati relativi ai raggi.)

3H.30 Con l'ausilio dei rapporti radiali indicate il numero di coordinazione del catione in (a) CsF; (b) NaI; (c) CaS. (Vedi Figura 1E.6 per i dati relativi ai raggi.)

3H.31 Calcolate la densità di ciascuno dei solidi elencati in base ai raggi atomici riportati dalla Figura 1.F6: (a) ossido di calcio (struttura tipo salgemma, Figura 3H.28); (b) bromuro di cesio (struttura tipo cloruro di cesio, Figura 3H.30).

3H.32 Calcolate la densità di ciascuno dei solidi elencati: (a) ossido di magnesio (struttura tipo salgemma, Figura 3H.28), distanza tra i centri degli ioni Mg^{2+} e O^{2-} pari a 212 pm; (b) solfuro di calcio (struttura tipo cloruro di cesio, Figura 3H.30), distanza tra i centri degli ioni Ca^{2+} e S^{2-} pari a 284 pm.

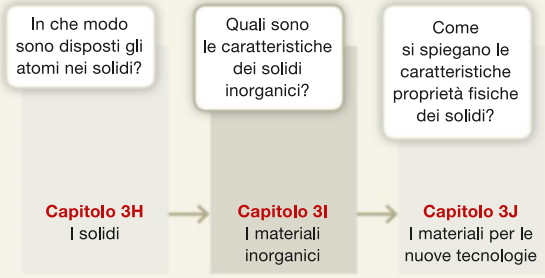
3H.33 La grafite forma estesi strati bidimensionali (Figura 3H.8). (a) Disegnate la cella unitaria rettangolare più piccola per uno strato di grafite. (b) Quanti atomi di carbonio sono presenti nella cella unitaria? (c) Qual è il numero di coordinazione del carbonio in un solo strato di grafite?

3H.34 Lo ione ammonio può essere rappresentato da una sfera rigida di raggio 151 pm. Utilizzate il rapporto radiale per prevedere la struttura reticolare di (a) NH_4F, (b) NH_4I.

3H.35 Se la lunghezza dello spigolo della cella unitaria fcc di RbI è 732,6 pm, quanto dovrebbe essere lungo lo spigolo di un cristallo cubico di RbI contenente 1,00 mol RbI?

3H.36 La lunghezza dello spigolo della cella unitaria fcc di NaCl è 562,8 pm. (a) Quante celle unitarie sono presenti in un cristallo di NaCl (sale da cucina) avente forma cubica con lati di lunghezza 1,00 mm? (b) Quante moli di NaCl sono presenti nel cristallo?

CAPITOLO 3I
I materiali inorganici



I materiali applicati in tecnologia, in medicina e nelle costruzioni sono classificati come «duri» o «morbidi». La **materia dura** può tollerare forze intense senza deformarsi; la **materia morbida** risponde più facilmente alle forze applicate. La maggior parte della materia dura è inorganica, mentre gran parte di quella morbida è organica e gioca un ruolo fondamentale in biologia.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Per scegliere il materiale più indicato per uno specifico fine o per progettarne uno nuovo, bisogna sapere quali proprietà attendersi da una particolare combinazione di atomi o molecole.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo presuppone che vi siano familiari i tipi di legame (Capitoli 2A e 2B) e la descrizione delle strutture dei solidi (Capitolo 3H).

3I.1 Le leghe

Le **leghe** vengono create miscelando due o più metalli fusi, e lasciandoli poi raffreddare. La Tabella 3I.1 elenca alcune leghe comuni. Le proprietà delle leghe dipendono dalla composizione e dalla struttura cristallina del materiale come pure dalle dimensioni e dalla compattezza dei singoli grani. Nelle **leghe omogenee** atomi di elementi diversi sono uniformemente distribuiti, come accade per i composti puri; ne sono esempi l'ottone, il bronzo e le leghe da conio. Le **leghe eterogenee**, come quella dei saldatori, a base di stagno e di piombo, o l'amalgama di mercurio usato talora per l'otturazione delle carie dentali, constano di una miscela di fasi cristalline di varia composizione (Figura 3I.1). Diversamente dai metalli puri che presentano punto di fusione ben definito, le leghe in genere fondono e solidificano in un intervallo di temperature.

Una lega nella quale gli atomi di un metallo hanno sostituito gli atomi di un altro metallo, si chiama **lega di sostituzione** (Figura 3I.2). Il raggio atomico dei metalli atti a formare leghe di questo genere può differire di non oltre il 15% (Figura 3I.3). Un esempio è offerto dalla lega rame-zinco utilizzata per fabbricare certe monete «di rame». Dato che gli atomi di zinco hanno pressappoco le stesse dimensioni di quelli di rame (i loro raggi sono 133 pm e 128 pm, rispettivamente), possono prendere nel cristallo il posto di alcuni atomi di rame. Poiché vi sono leggere differenze di dimensioni e di struttura

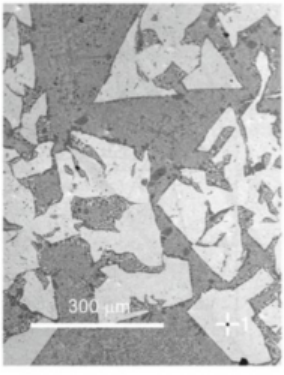


Figura 3I.1 Questa microfotografia mostra alcune delle fasi separate in una lega eterogenea costituita per l'80% da bismuto e per il 20% da stagno. Le regioni più chiare presentano un'elevata concentrazione di bismuto e quelle scure un'alta concentrazione di stagno. Tuttavia ciascuna regione è omogenea. (M. Charles e A. Cockburn/Università di Cambridge.)

Tabella 3I.1
La composizione di alcune leghe comuni

Lega	Composizione percentuale in massa
Acciaio inossidabile*	Oltre il 12% di cromo in ferro
Bronzo	Un metallo diverso dallo zinco o dal nichel in rame (bronzo da fusione: 10% Sn e 5% Pb)
Lega da saldatura	Stagno e piombo
Nichelrame	Nichel in rame (nichelrame da conio: 25% Ni)
Ottone	Fino al 40% di zinco in rame
Peltro	6% antimonio e 12% cromo in ferro

* Per maggiori dettagli sugli acciai si rimanda alla Tabella 9B.2.

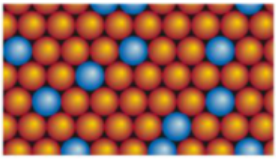


Figura 3I.2 In una lega di sostituzione, le posizioni di alcuni atomi del metallo sono occupate da atomi di un altro metallo. I due elementi devono presentare raggio atomico confrontabile.



Figura 3I.3 I raggi metallici relativi dei metalli della prima riga del blocco d (in picometri).

elettronica, gli atomi meno abbondanti distorcono, nelle leghe di sostituzione, la forma del reticolo degli atomi più abbondanti del metallo «ospite», ostacolando il moto degli elettroni e la distribuzione del moto termico. Una lega di sostituzione mostra quindi conduttività elettrica e termica inferiori a quelle dell'elemento puro. La distorsione del reticolo del metallo principale ostacola lo scorrimento dei piani degli atomi e di conseguenza la lega di sostituzione è più dura e forte del metallo puro.

Autoesame 3I.1A Stimate la densità relativa di un ottone (rispetto al rame puro) nel quale il 20,00% degli atomi di rame è stato rimpiazzato da atomi di zinco senza distorsione alcuna della struttura cristallina.

[*Risposta*: 1,006]

Autoesame 3I.2B Stimate la densità relativa di un ottone (rispetto al rame puro) nel quale il 50,00% degli atomi di rame è stato rimpiazzato da atomi di zinco senza distorsione alcuna della struttura cristallina.

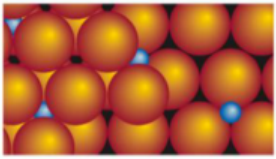


Figura 3I.4 In una lega interstiziale, gli atomi di un metallo giacciono nelle lacune esistenti tra gli atomi dell'altro metallo. I due elementi devono presentare raggio atomico molto diverso.

O Nell'acciaio il carbonio è così importante da essere considerato un «metallo onorario», pur essendo in realtà un non metallo.

L'acciaio, di cui si discuterà nel Capitolo 9B, è una lega omogenea a base di ferro che contiene approssimativamente il 2% in massa di carbonio. Gli atomi di carbonio (77 pm) sono molto più piccoli di quelli di ferro (124 pm), e non riescono a sostituirli nel reticolo cristallino. Di fatto sono talmente piccoli da potersi insinuare negli **interstizi**, o lacune, del reticolo del ferro. Il materiale risultante si configura come una **lega interstiziale** (Figura 3I.4). Affinché due elementi possano dare origine a una lega interstiziale il raggio atomico dell'elemento soluto dev'essere minore di circa il 60% di quello del metallo ospitante. Gli atomi interstiziali interferiscono con la conduttività elettrica e con il movimento degli atomi che costituiscono il reticolo. La limitazione del moto, poiché gli atomi interstiziali aiutano a tenere uniti gli atomi più voluminosi, rende la lega più dura e più forte del metallo puro.

Il bronzo è una delle leghe più antiche. Il rame puro fonde a 1083 °C e quindi è difficile da lavorare e foggiare in una fucina a carbone. Lo stagno fonde a bassa temperatura (232 °C) per cui non è indicato per la realizzazione di tegami e arnesi per la cottura. Entrambi i metalli sono piuttosto teneri per cui non se ne ricavano buoni strumenti. Il bronzo, però, fonde a una temperatura intermedia tra quella dello stagno e quella del rame, e più elevato è il tenore di rame, maggiore è il suo punto di fusione. Inoltre, il bronzo è molto più duro e più resistente alla corrosione dei due metalli puri.

L'ottone è una lega omogenea di sostituzione di rame e zinco, dotata di una buona resistenza alla corrosione. La percentuale di zinco nell'ottone è variabile, ma in genere si attesta intorno al 30%. Stagno, arsenico e antimonio possono essere aggiunti all'ottone per migliorarne la resistenza alla corrosione, mentre il ferro può essere addizionato per aumentarne la durezza.

Il bismuto e il cadmio formano una lega eterogenea. Quando il miscuglio fuso dei due metalli solidifica, si forma una miscela di minuscoli cristalli di bismuto e di cadmio puri. Raffreddando una fusione ad alto tenore di bismuto, si deposita bismuto e la composizione del liquido restante si modifica divenendo via via più ricca in cadmio. Raffreddando una fusione ad alto tenore di cadmio, il cadmio solido si deposita lasciando un liquido che risulta sempre più ricco di bismuto. Il cambiamento della composizione fa sì che la solidificazione e la fusione si compiano in un intervallo di temperature. Esiste però una composizione in corrispondenza della quale il campione solidifica e fonde a un'unica temperatura costante che risulta più bassa rispetto a quelle dei due metalli puri (Figura 3I.5). Un miscuglio che si comporti in questo modo è detto **eutettico** (dal greco «che fonde facilmente»).

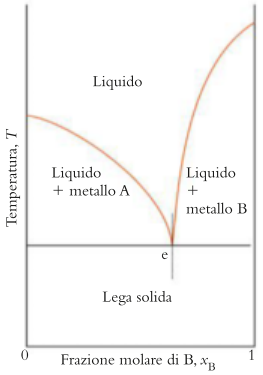


Figura 3I.5 Questo grafico temperatura-composizione mostra come cambia il punto di fusione di una lega al variare della composizione. La linea verticale passante per il punto e individua la composizione eutettica del sistema. Si noti che a tale composizione corrisponde la temperatura di fusione più bassa della lega.

Autoesame 3I.2A Supponete che l'illustrazione nella Figura 3I.5 corrisponda a una miscela di piombo (metallo A) e stagno (metallo B). Stimate la composizione percentuale in massa del miscuglio eutettico.

[*Risposta*: 51% Pb, 0,49% Sn]

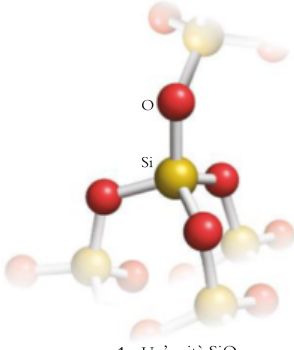
Autoesame 3I.2B Supponete che l'illustrazione nella Figura 3I.5 corrisponda a una miscela di argento (metallo A) e nichel (metallo B). Stimate la composizione percentuale in massa del miscuglio eutettico.

Le leghe metalliche sono tendenzialmente più forti e meno capaci di condurre l'elettricità rispetto ai metalli puri. Nelle leghe di sostituzione gli atomi del metallo soluto prendono il posto di alcuni atomi di un metallo avente raggio atomico simile. Nelle leghe interstiziali gli atomi dell'elemento soluto si adattano negli interstizi del reticolo formato dagli atomi di un metallo di raggio atomico maggiore.

3I.2 I silicati

La *silice*, SiO_2, è un solido reticolare, duro e rigido (Capitolo 3H). È insolubile nell'acqua e in natura si rinviene sotto forma di *quarzo* e di sabbia, la quale è costituita da piccoli frammenti di quarzo, solitamente colorati in bruno dorato per la presenza di impurezze a base di ossidi di ferro (**Figura 3I.6**). I minerali a base di silicio e i silicati, tra i quali l'arenaria e il granito, trovano impiego come materiali da costruzione dove si richiede forza, durabilità e resistenza alla corrosione.

La silice trae la propria forza dalla struttura reticolare di legami covalenti, che vede ciascun atomo di silicio al centro di un tetraedro di atomi di ossigeno, e ognuno degli atomi O ai vertici, condiviso da due atomi Si (**1**). Ne consegue che ciascun tetraedro contribuisce al solido, la cui formula empirica è SiO_2, con un atomo Si e $4 \times 1/2 = 2$ atomi O. La struttura del quarzo è complicata; consta di catene elicoidali di unità SiO_4 (per una composizione effettiva di SiO_2, prendendo in considerazione la condivisione di atomi O tra le unità) avvolte l'una intorno all'altra. Riscaldato a circa 1500 °C, esso adotta un assetto diverso, quello del minerale cristobalite (**Figura 3I.7**), struttura più facile da descrivere: i suoi atomi Si sono disposti come quelli C del diamante, ma nella cristobalite un atomo O si situa tra due atomi Si contigui.



1 Un'unità SiO_4

Riflessione Perché CO_2 e SiO_2 hanno proprietà così diverse, pur essendo C e Si in posizioni adiacenti nello stesso gruppo della tavola periodica?

Esiste un'ampia varietà di silicati che si possono assimilare ad assetti differenti di ossianioni tetraedrici del silicio, nei quali il legame Si—O manifesta considerevole carattere covalente. Le differenze di proprietà tra i diversi silicati sono in relazione con il numero delle cariche negative su ciascun tetraedro, con il numero degli atomi O ai vertici che risultano condivisi con altri tetraedri, e con il modo in cui le catene e le lamine di tetraedri congiunti giacciono insieme. Le differenze di struttura interna di questi solidi reticolari altamente regolari determinano un ampio insieme di materiali, che vanno dalle pietre preziose alle fibre. I vetri sono per la maggior parte costituiti da miscele di silicati e di composti ionici (vedi Interludio al termine di questo Focus). Il quarzo stes-



(a) (b) (c)

Figura 3I.6 Tre forme comuni della silice (SiO_2): (a) quarzo; (b) quarzite e (c) cristobalite. Le parti nere del campione di cristobalite sono costituite da ossidiana, una roccia vulcanica contenente silice. La sabbia delle nostre spiagge è formata prevalentemente da piccolissimi frammenti di quarzo impuro. (Field Museum of Natural History, Chicago/Getty Images.)

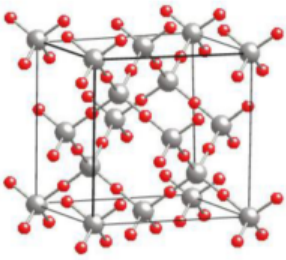


Figura 3I.7 La struttura della cristobalite è simile a quella del diamante a eccezione del fatto che un atomo O (in rosso) giace tra ciascuna coppia di atomi Si (in grigio). La disposizione attorno a ciascun atomo Si è riprodotta nella struttura **1**.

so trova impiego in spettroscopia in quanto trasparente sia alla radiazione ultravioletta sia a quella visibile.

I silicati più semplici, gli *ortosilicati*, sono fatti di ioni SiO_4^{4-}; non sono molto comuni, ma comprendono il minerale *zircone*, $ZrSiO_4$, usato come surrogato del diamante nella bigiotteria. I *pirosseni* sono costituiti da catene di unità SiO_4 nelle quali due atomi O angolari sono condivisi da unità contigue (**Figura 3I.8**); l'unità ripetuta è lo ione metasilicato, SiO_3^{2-}. La neutralità elettrica è assicurata da cationi regolarmente intervallati lungo la catena. Tra i pirosseni ricordiamo la *giada*, $NaAl(SiO_3)_2$.

Catene di unità silicatiche possono congiungersi a formare strutture scalari tra le quali si annovera la *tremolite*, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$. La tremolite è uno dei minerali fibrosi detti *amianto* (asbesto), che sono capaci di sopportare temperature estreme (**Figura 3I.9**). La loro natura fibrosa è dovuta al modo in cui le scale di unità SiO_4 stanno insieme, ma contemporaneamente si possono agevolmente separare. In virtù della loro grande resistenza al fuoco, le fibre di amianto erano ampiamente usate un tempo per isolare termicamente gli edifici. Tuttavia sono molto pericolose per l'uomo: piccoli frammenti possono raggiungere i polmoni, dove vi si forma intorno un tessuto cicatriziale fibroso che genera la cosiddetta asbestosi e rende suscettibili al cancro. In alcuni minerali, i tetraedri SiO_4 si collegano formando lamine. Ne è un esempio il *talco*, un silicato idrato di magnesio, $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$, tenero e untuoso perché le lamine di silicato scivolano le une sulle altre.

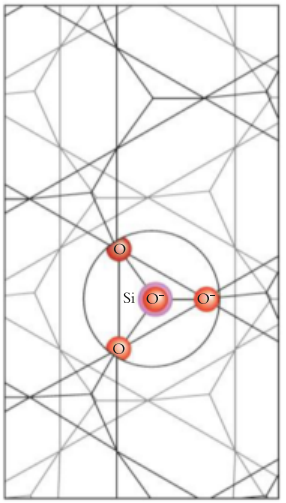


Figura 3I.8 La struttura di base dei minerali detti pirosseni. Ciascun tetraedro è una unità SiO_2 (simile a quella della struttura 1); uno spigolo condiviso rappresenta un atomo O (in rosso nell'inserto, dove un atomo O giace direttamente al di sopra di un atomo Si). I due atomi O non condivisi recano ciascuno una carica negativa.

Strutture più complesse, e anche più comuni, emergono quando una parte del silicio(IV) dei silicati viene sostituito da alluminio(III), dando vita ad *alluminosilicati*. Alla carica positiva mancante sopperiscono cationi in più, i quali giustificano la differenza di proprietà tra il silicato talco e l'alluminosilicato mica. Una forma di mica è la *flogopite*, $KMg_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$, minerale nel quale le lamine dei tetraedri sono tenute insieme da ioni K^+ in più. Pur scindendosi nettamente in strati trasparenti quando si separano le lamine, la mica non è untuosa come il talco (**Figura 3I.10**). Poiché questo minerale è più resistente del vetro al calore, i fogli di mica sono adoperati per le finestre di ispezione delle fornaci.

I *feldspati* sono alluminosilicati nei quali una metà del silicio(IV) ha ceduto il posto all'alluminio(III). Il feldspato tipico ha formula $KAlSi_3O_8$. I feldspati sono i materiali silicei più abbondanti della Terra e costituiscono un componente fondamentale del *granito*, miscela compressa di mica, quarzo e feldspato, impiegato come pregiato materiale da costruzione (**Figura 3I.11**).

Le strutture dei silicati si basano su unità tetraedriche SiO_4 aventi diverse cariche negative e un diverso numero di atomi O condivisi.

3I.3 Il carbonato di calcio

I composti ionici del calcio, per la rigidità delle loro strutture, sono impiegati dagli organismi come materiali strutturali, e dall'uomo per la realizzazione di edifici e di opere civili. La rigidità discende dalla forza con la quale i piccoli cationi Ca^{2+}, intensamente carichi, interagiscono con i loro vicini. Poiché anche lo ione carbonato è doppiamente carico, il carbonato di calcio, $CaCO_3$, ha un'energia reticolare relativamente elevata (Capitolo 2A). Di conseguenza, uno dei primi materiali da costruzione a essere diffusamente impiegato è stato il calcare, una forma impura del carbonato di calcio, che deve il proprio colore miele alla presenza di impurezze quali ioni Fe^{2+}. Nelle forme compatte e più dure si presenta come *marmo*, nelle forme meno compatte è detto *gesso*.

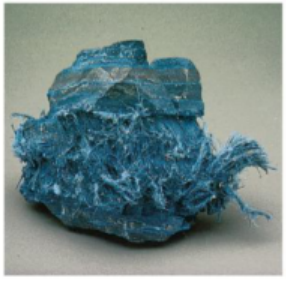


Figura 3I.9 I minerali comunemente noti come amianto (dal termine greco che significa «ignifugo») sono fibrosi poiché costituiti da lunghe catene di tetraedri SiO_4 congiunti mediante condivisione di atomi di ossigeno. (©1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)



Figura 3I.10 La mica è un alluminosilicato che si separa in sottili lamine trasparenti ad alto punto di fusione. Queste proprietà fanno sì che sia indicato per la realizzazione di finestre di ispezione nelle fornaci. (©1989 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

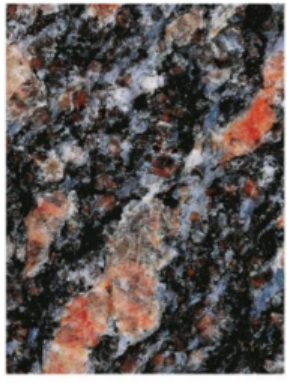


Figura 3I.11 Il granito è un minerale costituito da una miscela compressa di mica, quarzo e feldspato. (Phillip Hayson/Science Source.)

Le due forme più comuni del carbonato di calcio cristallino sono la *calcite* e l'*aragonite*. Anche se l'aragonite è più dura e densa della calcite, essa è meno abbondante e meno stabile. Inoltre, si converte in calcite a temperature elevate.

La natura ha fatto un ampio uso della capacità del calcio di formare strutture rigide. Il calcio è presente come carbonato nei gusci delle conchiglie e come fosfato nel nostro scheletro. In effetti, ampi giacimenti di calcare si sono formati da conchiglie e microrganismi accumulatisi sul fondo degli oceani milioni di anni fa. Sia le conchiglie sia le ossa sono molto più forti dei sali puri di calcio, poiché godono di una struttura composita, con carbonati e fosfati immersi in una matrice rigida.

Autoesame 3I.3A Qual è la variazione in lunghezza di un lato di un cubo da 1,0 cm di aragonite (densità 2,83 $g \cdot cm^{-3}$) quando questa si converte in calcite (densità 2,71 $g \cdot cm^{-3}$)?

[Risposta: +0,14 mm]

Autoesame 3I.3B Qual è la variazione in lunghezza di un lato di un cubo da 1,0 cm di diamante (densità 3,51 $g \cdot cm^{-3}$) quando questo si converte in grafite (densità 2,27 $g \cdot cm^{-3}$)?

I composti del calcio sono comuni materiali da costruzione poiché il piccolo ione Ca^{2+} fortemente carico origina strutture rigide.

3I.4 Il cemento e il calcestruzzo

I mattoni da costruzione sono in genere tenuti insieme da sostanze dette malte, che contengono leganti quali cemento o calce. Il cemento più comune è il *Portland*, costituito per una parte circa da cemento e per le restanti tre parti da sabbia (in larga misura silice, SiO_2). La malta di calce è una malta a rapido indurimento contenente cemento Portland, calce (idrossido di calcio) e sabbia. Essa solidifica in una massa dura per via della reazione del calcare con il diossido di carbonio dell'aria, dalla quale si forma il carbonato (Figura 3I.12). Anche il *calcestruzzo* trova largo impiego in edilizia, per la realizzazione dei pavimenti e dei muri degli edifici. È costituito da un legante, per lo più il cemento Portland, e da un eccipiente, di solito il pietrisco.

Il cemento Portland viene ottenuto riscaldando in una fornace una miscela di calcare macinato, argilla o argillite, sabbia e ossidi tra cui minerali di ferro. Come si evince dalla Tabella 3I.2, sono disponibili vari tipi di cemento Portland in grado di soddisfare specifiche richieste. Le argille sono prevalentemente co-

Il cemento Portland fu così denominato da Joseph Aspdin, che nel 1824 riconobbe la sua somiglianza con un tipo di calcare estratto sull'isola di Portland, al largo delle coste dell'Inghilterra.

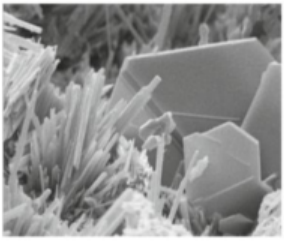


Figura 3I.12 Una micrografia elettronica di una superficie di cemento mostra la crescita dei minuscoli cristalli di concatenazione che si verifica quando il diossido di carbonio reagisce con l'ossido di calcio della silice. (National Institute of Standards and Technology.)

Tabella 3I.2
La composizione dei clinker di cemento Portland

Tipo di cemento	Composizione tipica*
1. Impiego generale	50–70% $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$, 15–30% $(SiO_2)\cdot(CaO)_2$, 5–10% $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$, 5–15% $(4CaO)\cdot Al_n\cdot Fe_{2-n}O_3$.
2. Moderata resistenza ai solfati	Resiste agli attacchi dei solfati. In genere è scaldato lentamente e fa presa lentamente. Basso contenuto di $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$.
3. Alta resistenza iniziale	Ha un maggior tenore di $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$ rispetto al tipo 1 e una minor granulometria per far presa più rapidamente.
4. Basso calore	Impiegato quando è necessario ridurre il calore di idratazione. Rispetto al tipo 1 ha circa la metà del tenore di $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$ e di $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$ e il doppio del tenore di $(SiO_2)\cdot(CaO)_2$.
5. Elevata resistenza ai solfati	Elevata resistenza alla reazione con i solfati. Bassissimo tenore di $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$ ed elevato tenore di $(SiO_2)\cdot(CaO)_2$.

* In tutti i cementi Portland sono presenti piccole quantità variabili di altri ossidi.

stituite da alluminosilicati (vedi Paragrafo 3I.2), composti da strati di ioni separati da molecole d'acqua. Riscaldando le argille con carbonato di calcio, le molecole d'acqua vengono espulse. Il materiale duro che si ottiene in pellet, detto «clinker», è una miscela costituita prevalentemente da ossido di calcio, silicati di calcio e alluminosilicati di calcio. I pellet sono frantumati e macinati insieme con *gesso*, $CaSO_4\cdot 2H_2O$, ottenendo una polvere che poi, quando viene mescolata con acqua, si trasforma in una massa dura. L'acqua reagisce con la miscela producendo idrati e idrossidi. Le reazioni coinvolte sono complesse ma possono essere descritte dall'equazione

$$(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3(s) + 3\ CaSO_4\cdot 2H_2O(s) + 26\ H_2O(l) \rightarrow (Al_2O_3)\cdot(CaO)_3\cdot(CaSO_4)_3\cdot 32H_2O(s)$$

Poiché le particelle nel cemento Portland sono finemente suddivise e intimamente mescolate, gli idrati legano insieme i sali in un complesso reticolo tridimensionale, dando origine a un materiale duro e forte quando il cemento si asciuga e intervengono altre reazioni come:

$$6\ (SiO_2)\cdot(CaO)_3(s) + 18\ H_2O(l) \rightarrow (SiO_2)_6\cdot(CaO)_5\cdot 5H_2O(s) + 13\ Ca(OH)_2(s)$$

Autoesame 3I.4A Qual è la massa di acqua necessaria per reagire completamente con 1,0 kg di $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3(s)$?

[*Risposta*: 1,7 kg]

Autoesame 3I.4B Qual è la massa di acqua necessaria per reagire completamente con 1,0 kg di $(SiO_2)\cdot(CaO)_3(s)$?

Il cemento Portland si ottiene riscaldando ad alte temperature una miscela di calcare, argilla e altre sostanze. Esso fa presa per aggiunta di acqua, che genera una struttura reticolare di idrati.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato in che modo i principi della chimica sono applicabili a un'ampia tipologia di problemi correlati allo sviluppo di materiali inorganici, tra cui le leghe e i materiali da costruzione, per esempio i silicati, i carbonati e i cementi.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere i principali tipi di leghe e spiegare come le loro proprietà differiscono da quelle dei metalli puri (Paragrafo 3I.1).
- ☐ **2.** Distinguere le principali strutture dei silicati e descrivere le loro proprietà (Paragrafo 3I.2).
- ☐ **3.** Spiegare le ragioni per cui il carbonato di calcio è il costituente principale di molti materiali di struttura (Paragrafo 3I.3).

CAPITOLO 3I Esercizi

3I.1 Stimate la densità relativa (rispetto all'alluminio puro) del magnalio, una lega magnesio-alluminio nella quale il 30,0% di atomi di alluminio è stato rimpiazzato da atomi di magnesio senza distorsione della struttura cristallina.

3I.2 Stimate la densità relativa (rispetto al rame puro) del bronzo all'alluminio (o cupralluminio), una lega contenente l'8,0% in massa di alluminio; assumete che non vi sia distorsione della struttura cristallina.

3I.3 In che modo le leghe differiscono dai metalli puri che le compongono?

3I.4 Qual è la differenza tra leghe omogenee e leghe eterogenee? Fornite un esempio di ciascun tipo.

3I.5 Quando le superfici ferrose sono esposte ad ammoniaca a temperature elevate si verifica la «nitrurazione», l'incorporazione di azoto nel reticolo del ferro. Il raggio atomico del ferro è 124 pm. (a) Si tratta di una lega di sostituzione o di una lega interstiziale? Motivate la risposta. (b) Come prevedete che mutino le proprietà del ferro a seguito della nitrurazione?

3I.6 Il silicio può essere drogato con piccole quantità di fosforo per produrre un semiconduttore impiegato nei transistor. (a) Si tratta di una lega di sostituzione o di una lega interstiziale? Motivate la risposta. (b) Come prevedete che mutino le proprietà del materiale drogato rispetto a quelle del silicio puro?

3I.7 Calcolate il numero relativo di atomi di ciascun elemento presenti in ciascuna delle seguenti leghe: (a) cupronichel da conio, costituito da rame contenente il 25% in massa di nichel; (b) un peltro costituito da stagno contenente circa il 7% di antimonio e il 3% di rame in massa.

3I.8 Calcolate il numero relativo di atomi di ciascun elemento presenti in ciascuna delle seguenti leghe: (a) lega di Rose, una lega bassofondente utilizzata per saldare oggetti di ferro decorativi, costituita in genera da bismuto contenente il 28% di piombo e il 22% di stagno in massa; (b) il duralluminio AA2024, una lega che tempra l'alluminio per l'impiego nel settore aeronautico, costituito da alluminio contenente il 4,4% di rame, l'1,5% di magnesio e lo 0,6% di manganese % in massa.

3I.9 Sul sito http://webmineral.com potete trovare la cella unitaria della struttura della calcite. Da tale struttura, identificate (a) il tipo di struttura cristallina e (b) il numero di unità formula presenti nella cella unitaria.

3I.10 Consultate il sito http://webmineral.com ed esaminate le celle unitarie di calcite e dolomite. (a) Che cosa accomuna queste due strutture? (b) Per quali aspetti differiscono? (c) Dove sono localizzati gli ioni magnesio e calcio nella dolomite?

3I.11 La pirite (FeS_2) è detta oro degli sciocchi poiché si presenta come l'oro metallico. Tuttavia, si può facilmente distinguere dall'oro per via della sua densità. La densità dell'oro è 19,28 $g \cdot cm^{-3}$ mentre quella dell'oro degli sciocchi è 5,01 $g \cdot cm^{-3}$. Quale volume di pirite avrebbe la stessa massa di un pezzo d'oro di 4,0 cm^3?

3I.12 La mica, con densità 1,5 $g \cdot cm^{-3}$, può essere espansa in vermiculite, un materiale impiegato come additivo a bassa densità del terreno. La vermiculite impiegata nel terreno ha una densità media di 0,10 $g \cdot cm^{-3}$. Stimate il volume di vermiculite ottenuto espandendo 52,0 cm^3 di mica.

3I.13 Scrivete una struttura di Lewis per l'anione ortosilicato, SiO_4^{4-}, ed esprimete le cariche formali e i numeri di ossidazione dei suoi atomi. Utilizzate il modello VSEPR per prevedere la forma dello ione.

3I.14 Utilizzate il modello VSEPR per stimare gli angoli di legame Si—O—Si nella silice.

3I.15 Descrivete le strutture di un silicato in cui i tetraedri condividono (a) un atomo O; (b) due atomi O.

3I.16 Qual è la formula empirica di un silicato di potassio in cui i tetraedri condividono (a) due atomi O e formano una catena o (b) tre atomi O e formano un piano? In ciascun caso vi sono cariche negative unitarie sugli atomi O non condivisi.

CAPITOLO **3J**

I materiali per le nuove tecnologie

Quali sono le caratteristiche dei solidi inorganici?

Come si spiegano le caratteristiche proprietà fisiche dei solidi?

Capitolo 3I I materiali inorganici → **Capitolo 3J** I materiali per le nuove tecnologie

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La tecnologia moderna si fonda sulle proprietà elettriche, ottiche e magnetiche della materia. Sapere da dove traggono origine queste proprietà ci permette di progettare nuovi materiali.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo richiede la conoscenza delle proprietà di una particella in una scatola (Capitolo 1C) ed estende ai solidi la teoria di legame degli orbitali molecolari (Capitolo 2G).

La chimica fornisce l'infrastruttura materiale del mondo moderno. Produce le sostanze che permettono ai circuiti elettronici di essere miniaturizzati, in modo che il singolo chip di un computer possa contenere miliardi di componenti, ma anche materiali che generano luce e che vengono impiegati per visualizzare informazioni di ogni tipo su dispositivi compatti e potenti. E ancora, fornisce materiali magnetici impiegati per immagazzinare informazioni in forma compatta e facilmente accessibile. Su scala più ampia, la chimica fornisce anche materiali in grado di condurre l'elettricità senza alcuna resistenza, e che promettono, in un futuro ancora da realizzare, di rendere possibili enormi risparmi sia nei costi del trasporto dell'elettricità, sia nell'impatto ambientale legato alla generazione dell'energia stessa.

3J.1 La conduzione dell'elettricità nei solidi

Una **corrente elettrica** è un flusso di carica elettrica. Nella **conduzione elettronica**, la carica è trasportata dagli elettroni. La conduzione elettronica si osserva nei metalli e nella grafite. Nella **conduzione ionica**, la carica è trasportata dagli ioni. Un **elettrolita solido** è un conduttore ionico. La conduzione ionica è il meccanismo di conduzione elettrica che si osserva nei sali fusi o nelle soluzioni elettrolitiche. Poiché gli ioni sono troppo voluminosi per viaggiare liberamente all'interno della maggior parte dei solidi, il flusso di carica attraverso i solidi è in genere dovuto alla conduzione elettronica. Tuttavia, esistono elettroliti solidi che consentono il movimento degli ioni attraverso il loro reticolo; si tratta di materiali che rivestono grande importanza nell'ambito delle batterie ricaricabili. Un **isolante** è una sostanza caratterizzata da una resistenza talmente elevata da non condurre elettricità.

In base alla loro resistenza a farsi attraversare da una corrente e al modo in cui essa varia con la temperatura (Figura 3J.1), i solidi possono essere classificati in:

- **conduttori metallici**, conduttori elettronici la cui resistenza *cresce* con l'aumentare della temperatura;
- **semiconduttori**, conduttori elettronici la cui resistenza *diminuisce* con l'aumentare della temperatura;
- **superconduttori**, conduttori elettronici che conducono elettricità con resistenza nulla, in genere a temperature molto basse.

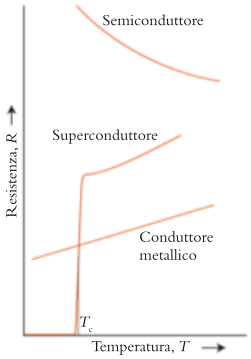


Figura 3J.1 La resistenza dei conduttori metallici aumenta con la temperatura. Quella di un semiconduttore diminuisce con l'aumentare della temperatura. Un superconduttore è una sostanza che ha resistenza nulla al di sotto di una certa temperatura (T_c). Un isolante si comporta come un semiconduttore con una resistenza molto elevata.

Nella maggior parte dei casi, un conduttore metallico presenta una resistenza molto inferiore di quella di un semiconduttore, ma i due tipi di conduttori si distinguono in base alla dipendenza termica della resistenza, e non in base all'entità della conduttività.

La teoria degli orbitali molecolari è in grado di spiegare le proprietà elettriche dei conduttori metallici, dei semiconduttori e degli isolanti trattandoli alla stregua di enormi molecole e ipotizzando che i loro elettroni di valenza occupino orbitali delocalizzati che si distribuiscono sull'intero solido. Abbiamo già visto (Capitolo 2G) che, quando N orbitali atomici si fondono insieme in una molecola, essi formano N orbitali molecolari. Lo stesso accade per un metallo, ma in

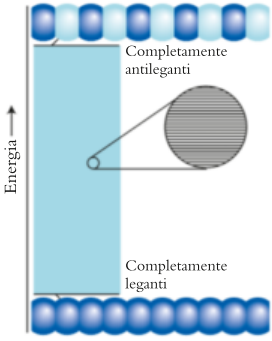


Figura 3J.2 Una linea di atomi dà origine a una banda energetica quasi continua di orbitali molecolari. Nel margine inferiore della banda gli orbitali molecolari sono completamente leganti; nel margine superiore sono completamente non leganti. L'ingrandimento mostra che, sebbene la banda delle energie permesse appaia continua, in realtà è composta da livelli discreti molto ravvicinati.

questo caso N è un numero enorme (circa 10^{23} per 10 g di rame, per esempio). Al posto dei pochi orbitali molecolari con energie ampiamente distanziate, situazione tipica delle piccole molecole, l'enorme numero degli orbitali molecolari di un metallo presenta energie così vicine da formare una banda quasi continua (**Figura 3J.2**). Come indicazione di massima del tipo di separazione energetica, nel Capitolo 1C si è visto che la separazione dei livelli energetici contigui di una particella di massa m in una scatola unidimensionale di lunghezza L è

$$\overbrace{E_{n+1}}^{(n+1)^2h^2/8mL^2} - \overbrace{E_n}^{n^2h^2/8mL^2} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2}$$

Per un elettrone ($m = m_e$) in una scatola di lunghezza 1,0 cm, abbiamo che $h^2/8\,mL^2 = 6{,}0 \times 10^{-42}$ J, per cui anche quando n è elevatissimo la separazione è estremamente piccola. Si noti che se ciascun livello è occupato da due elettroni, allora il numero quantico del livello superiore occupato è $n = \frac{1}{2}N$.

Autoesame 3J.1A Stimate il valore di n per il livello superiore occupato di una fila unidimensionale di atomi di sodio di lunghezza 1,0 cm. *Suggerimento*: ricordate il principio di esclusione di Pauli e ponete il raggio di un atomo di Na pari a 154 pm.

[*Risposta*: $n \approx 1{,}6 \times 10^7$]

Autoesame 3J.1B Stimate il valore di n per il livello superiore occupato di una fila unidimensionale di atomi di calcio di lunghezza 1,0 cm. *Suggerimento*: ponete il raggio di un atomo di Ca pari a 197 pm.

Consideriamo ora, per esempio, gli orbitali molecolari di un metallo come il sodio. Ciascun atomo mette a disposizione un orbitale di valenza (nella fattispecie un orbitale 3*s*) e un elettrone di valenza. Se il campione comprende N atomi, gli N orbitali 3*s* si sovrapporranno a formare una banda di N orbitali molecolari, la metà dei quali possiede carattere netto legante, l'altra metà carattere netto non legante. Diciamo che gli orbitali hanno un carattere (legante o non legante) *netto* perché, in generale e come nel benzene (Capitolo 2G), un orbitale molecolare sarà legante rispetto ad alcuni vicini e non legante rispetto ad altri, a seconda di dove si situano i nodi internucleari; solo l'orbitale molecolare di energia più bassa, privo di nodi internucleari, è legante per tutti gli atomi vicini. Gli N elettroni forniti dagli N atomi occupano gli orbitali in obbedienza al principio di Aufbau e, potendo due di essi occupare il medesimo orbitale, ne consegue che N elettroni occuperanno gli $\frac{1}{2}N$ orbitali di energia inferiore.

Una banda vuota o incompleta di orbitali molecolari è detta **banda di conduzione**. Il fatto che l'intervallo energetico tra orbitali adiacenti sia così esiguo fa sì che basta fornire una minima quantità di energia per eccitare gli elettroni dagli orbitali completi più elevati agli orbitali vuoti della banda di conduzione. Di conseguenza, gli elettroni possono muoversi liberamente nell'ambito del solido, perciò sono in grado di trasportare la corrente elettrica. La resistenza del metallo aumenta con la temperatura perché, quando il metallo viene riscaldato, i suoi atomi vibrano più intensamente, impendendo la migrazione degli elettroni.

Riflessione Vi attendete che una singola fila di atomi atomi di calcio, che impiegano solo i loro orbitali 4*s* per formare le bande, sia un conduttore metallico?

Negli isolanti gli elettroni di valenza riempiono gli orbitali molecolari disponibili configurando una banda completa, detta **banda di valenza**. In questi solidi vi è un consistente **intervallo di banda**, un campo di energie al quale non corrispondono orbitali, prima che inizi la banda successiva, quella di conduzione costituita da orbitali vuoti (**Figura 3J.3**). Per eccitare gli elettroni della

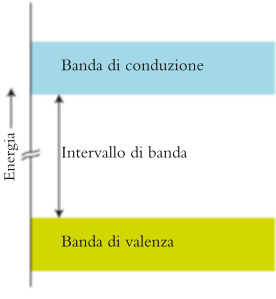


Figura 3J.3 In un tipico solido isolante, la banda di valenza piena è ampiamente separata da quella di conduzione vuota. Si noti il taglio dell'asse verticale.

banda di valenza a quella di conduzione occorre somministrare una grandissima quantità di energia. Essendo la banda di valenza piena e quella di conduzione lontana (cioè separata da un ampio intervallo di energia), gli elettroni non sono mobili e il solido è un isolante.

Il legame nell'ambito dei solidi può essere descritto in funzione di bande di orbitali molecolari. Nei metalli le bande di conduzione sono costituite da orbitali incompleti che permettono il flusso degli elettroni. Negli isolanti le bande di valenza sono complete e l'ampio intervallo di banda impedisce la promozione degli elettroni agli orbitali vuoti.

3J.2 I semiconduttori

I semiconduttori hanno rivoluzionato l'industria elettronica poiché minuscoli dispositivi semiconduttori possono essere usati per controllare il flusso di corrente elettrica. In un **semiconduttore intrinseco**, una banda di conduzione vuota giace in prossimità di una banda di valenza piena. A temperature ordinarie, benché la maggior parte degli elettroni si trovi nella banda di valenza, alcuni occupano la contigua banda di conduzione e sono mobili. Riscaldando il solido, vengono eccitati ulteriori elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione: di conseguenza, la resistenza di un semiconduttore diminuisce con l'aumentare della temperatura. In senso stretto, tutti i solidi isolanti sono, di fatto, dei semiconduttori intrinseci, ma l'intervallo di banda in un isolante è così ampio che la sua conduttività rimane trascurabile a tutte le temperature normali.

Si può accrescere l'attitudine del semiconduttore a trasportare la corrente elettrica aggiungendo elettroni alla banda di conduzione o allontanandone alcuni dalla banda di valenza. Queste modificazione vengono realizzate per via chimica **drogando** il solido, ossia disperdendo al suo interno piccole quantità di impurezze, e il risultato è un **semiconduttore estrinseco**. Un esempio: se si aggiunge una minuscola quantità di un elemento del gruppo 15, come l'arsenico, al silicio purissimo, l'arsenico farà aumentare il numero degli elettroni presenti nel solido; ogni atomo Si (gruppo 14) possiede quattro elettroni di valenza, mentre ogni atomo di As (gruppo 15) ne possiede cinque. Gli elettroni in più accedono alla banda di conduzione superiore, normalmente vuota, del silicio e permettono che il solido conduca (Figura 3J.4). Questo tipo di materiale si chiama **semiconduttore di tipo n**, in quanto contiene cariche *n*egative in eccesso. Quando si droga il silicio (gruppo 14) con indio (gruppo 13), invece che con arsenico, il solido finisce con l'avere meno elettroni di valenza del silicio puro, e la banda di valenza non è più completamente piena (Figura 3J.5). Diciamo che la banda di valenza contiene «lacune». Il fatto che la banda di valenza non sia più del tutto piena la trasforma in una banda di conduzione, atta a far fluire la corrente elettrica. Questo tipo di semiconduttore si chiama **semiconduttore di tipo p**, in quanto l'assenza di elettroni a carica negativa equivale alla presenza di lacune a carica *p*ositiva.

I dispositivi elettronici a stato solido, quali i diodi, i transistor e i circuiti integrati, contengono **giunzioni p-n**, nelle quali un semiconduttore di tipo p è in contatto con uno di tipo n (Figura 3J.6). La struttura di una giunzione p-n permette il flusso di corrente elettrica in una sola direzione.

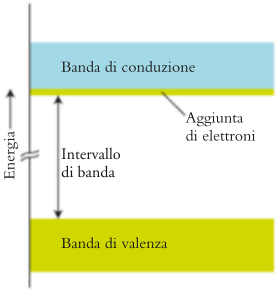


Figura 3J.4 In un semiconduttore di tipo n gli elettroni in più apportati dagli atomi droganti ricchi di elettroni accedono alla banda di conduzione (formando la banda verde alla base di quella di conduzione) dove possono agire da trasportatori di corrente.

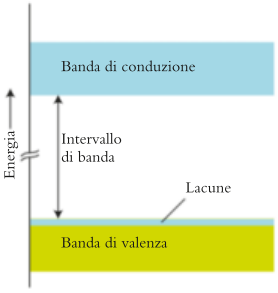


Figura 3J.5 In un semiconduttore di tipo p gli atomi droganti poveri di elettroni rimuovono elettroni dalla banda di valenza lasciandovi «lacune» (la banda blu sopra la banda di valenza) che consentono agli elettroni rimanenti di spostarsi e di condurre elettricità lungo la banda di valenza.

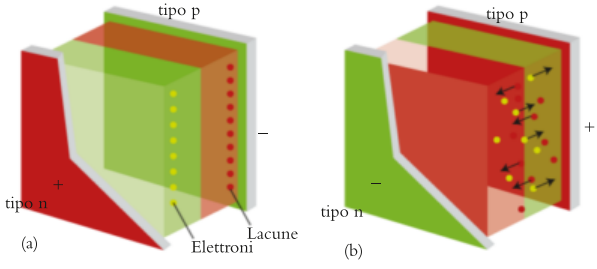


Figura 3J.6 La struttura della giunzione p-n consente il flusso della corrente elettrica in una sola direzione. (a) Polarizzazione inversa: l'elettrodo negativo è congiunto al semiconduttore di tipo p e la corrente non fluisce. (b) Polarizzazione diretta: gli elettrodi sono scambiati per consentire la rigenerazione dei portatori di carica.

Quando l'elettrodo attaccato al semiconduttore di tipo p possiede carica negativa, le lacune del semiconduttore di tipo p sono attratte da esso, gli elettroni del semiconduttore di tipo n sono attratti dall'altro elettrodo (positivo) e la corrente fluisce. Invertendo la polarità, con l'elettrodo negativo attaccato al semiconduttore di tipo n, gli elettroni fluiscono dal semiconduttore di tipo n al semiconduttore di tipo p verso l'elettrodo positivo.

Autoesame 3J.2A Che tipo di semiconduttore è il germanio drogato con arsenico?

[*Risposta*: Tipo n]

Autoesame 3J.2B Che tipo di semiconduttore è l'antimonio drogato con stagno?

Nei semiconduttori i livelli vuoti sono energeticamente vicini a quelli pieni.

3J.3 I superconduttori

La *superconduttività* si può verificare in una sostanza raffreddandola al di sotto di una certa temperatura di transizione caratteristica (T_c). I superconduttori hanno in sé un enorme potenziale tecnologico, almeno in linea di principio, in quanto possono ridurre drasticamente le perdite di energia che si verificano durante il suo trasferimento. Per di più, essi sono in grado di intrappolare campi magnetici e quindi possono far levitare oggetti, rendendo possibili mezzi di trasporto ad alta efficienza (Figura 3J.7).



Figura 3J.7 I superconduttori hanno la capacità di far levitare veicoli che incorporano magneti. L'immagine mostra un treno sperimentale giapponese ad assenza di attrito che impiega superconduttori raffreddati a elio. (Andy Crump/Science Source.)

Per convenzione la superconduttività scaturisce dalla capacità degli elettroni di appaiarsi a seguito delle vibrazioni reticolari. Le coppie elettroniche, dette **coppie di Cooper** dallo scienziato che per primo ne propose il meccanismo, possono viaggiare quasi liberamente attraverso il reticolo, così come una coppia di buoi unita dallo stesso giogo devia meno gli ostacoli rispetto al singolo bue. Una coppia di Cooper si forma quando la presenza di un elettrone distorce il reticolo cationico intorno a sé e la regione del reticolo distorto attrae un secondo elettrone nelle vicinanze (Figura 3J.8). In questo modo i due elettroni si attraggono debolmente; la coppia, e la conseguente superconduttività, sopravvive solo se la temperatura è così bassa che le vibrazioni reticolari non separano i componenti della coppia. La superconduttività fu osservata originariamente nel 1911 nel mercurio, che presenta $T_c = 4$ K. Con il passare del tempo si sono identificati molti altri superconduttori metallici, la cui temperatura di transizione raggiunge a volte i 23 K. Il problema è che i superconduttori a bassa temperatura si devono raffreddare con l'elio liquido, cosa di per sé assai costosa.

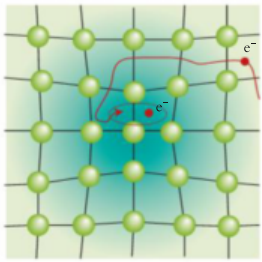


Figura 3J.8 La formazione di una coppia di Cooper. Quando un elettrone distorce il reticolo cristallino, l'energia di un secondo elettrone si abbassa qualora questo entri nella stessa regione. L'interazione elettrone-reticolo lega i due elettroni in una coppia.

Nel 1986 è stata osservata una T_c record di 35 K, sorprendentemente non in un metallo, bensì in un materiale ceramico (un ossido di lantanio e rame drogato con bario), che si comporta da conduttore metallico a temperatura ambiente. Poi, all'inizio del 1987, è stato stabilito un nuovo primato di $T_c = 93$ K con un ossido di ittrio-bario-rame e con una serie di composti affini. Nel 1988 due altre serie di ossidi, di bismuto-stronzio-calcio-rame e di tallio-bario-calcio-rame hanno permesso di raggiungere temperature di transizione di 110 e di 125 K rispettivamente. Nel 2015 la più elevata temperatura di transizione osservata a 1 atm era di 138 K. Temperature di questo tipo si possono mantenere con l'azoto liquido, che è molto più a buon mercato dell'elio liquido.

Quasi tutti i **superconduttori ad alta temperatura** (HTSC) sono costituiti da ossidi ceramici duri e fragili in cui lamine di atomi di rame e di ossigeno sono interposte tra strati di cationi o di combinazioni di cationi e di ioni ossido, e tutti derivano per drogaggio dai rispettivi progenitori isolanti (Figura 3J.9). In virtù della struttura stratificata le proprietà elettriche e magnetiche sono fortemente anisotrope (vedi Capitolo 3G). La corrente elettrica fluisce con

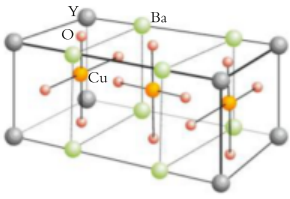


Figura 3J.9 La struttura di un «superconduttore 123», una ceramica dalla formula variabile $YBa_2Cu_3O_{6,5\text{-}7,0}$. I numeri 1, 2 e 3 si riferiscono ai pedici, impliciti o specificati, dei primi tre elementi della formula.



Figura 3J.10 Venticinque kilogrammi del filo superconduttore sperimentale posto in primo piano sono in grado di condurre la stessa corrente trasportata da 1800 kg del voluminoso cavo di rame sullo sfondo. [Per gentile concessione della American Superconductor (AMSC).]

facilità lungo i piani delle lamine rame-ossigeno, ma solo debolmente, invece, in senso perpendicolare a esse.

La maggiore difficoltà che solleva l'impiego dei superconduttori nella trasmissione dell'energia elettrica risiede nella necessità di fabbricare cavi elettrici con materiale ceramico fragile. Una soluzione si è trovata depositando il materiale superconduttore sulla superficie di un cavo o di un nastro fatti di un metallo come l'argento. Il metallo è preparato abitualmente con una trama superficiale che favorisce l'allineamento dei granuli cristallini secondo la direzione desiderata (Figura 3J.10).

I superconduttori conducono elettricità senza alcuna resistenza a basse temperature. Alcuni metalli e certi materiali ceramici si comportano da superconduttori.

3J.4 I materiali luminescenti

L'**incandescenza** è la luce emessa da un corpo caldo, per esempio il filamento di una lampada o le particelle di nerofumo caldo nella fiamma di una candela. La **luminescenza** è l'emissione di luce tramite un processo diverso dall'incandescenza. Per esempio, quando il perossido di idrogeno reagisce con il cloro, l'O_2 formato dall'ossidazione di H_2O_2 è prodotto in uno stato eccitato ed emette luce nel cedere l'energia eccedente. Questo processo è un esempio di **chemiluminescenza**, l'emissione di luce da parte di prodotti formatisi in stati energeticamente eccitati in seguito a una reazione chimica (Figura 3J.11). I bastoni luminosi usati per l'illuminazione d'emergenza brillano grazie a un processo chemiluminescente. La *bioluminescenza* è una forma di chemiluminescenza generata da un organismo vivente. Per fare un esempio, l'enzima *luciferasi* catalizza l'ossidazione della *luciferina* nelle lucciole e in alcuni batteri, producendo ossiluciferina in uno stato eccitato.

La fluorescenza e la fosforescenza sono l'emissione di luce da parte di molecole eccitate da radiazioni di alta frequenza. Per esempio, si osserva spesso fluorescenza nel visibile illuminando una sostanza con luce ultravioletta. Nella **fluorescenza** l'emissione di luce dura solo per pochi nanosecondi dopo che è cessata l'illuminazione. Nella **fosforescenza** l'emissione persiste dopo la cessazione dello stimolo talvolta per alcuni secondi come per il fosforo elementare, da cui il fenomeno prende nome (vedi Capitolo 8G). La differenza cruciale nel meccanismo dei due fenomeni è data dal fatto che la fluorescenza mantiene l'orientazione relativa di spin dell'elettrone eccitato, mentre nella fosforescenza l'elettrone diviene spaiato per cui ci vuole più tempo perché lo spin si inverta nuovamente.

I materiali fluorescenti sono molto importanti per l'industria elettronica, si pensi per esempio ai sottili tubi di luce fluorescente, delle dimensioni di una matita, utilizzati per realizzare la retroilluminazione degli schermi LCD dei computer portatili e dei televisori a schermo piatto. Una radiazione ultravioletta prodotta nel tubo eccita il materiale fluorescente che riveste la superficie interna



Figura 3J.11 La chemiluminescenza, emissione di luce a seguito di una reazione chimica, si ottiene aggiungendo perossido di idrogeno a una soluzione del composto organico perilene. Il perossido di idrogeno di per sé può risultare fluorescente, ma in questa circostanza la luce è emessa dal perilene. (W. H. Freeman, foto di Ken Karp.)
VideoLab 3J.11

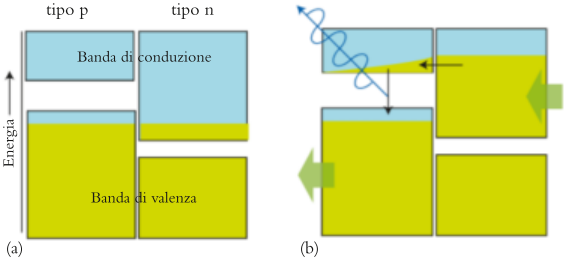


Figura 3J.12 Una giunzione p-n (a) senza polarizzazione, (b) con polarizzazione, che causa emissione di luce quando gli elettroni in arrivo dal generatore migrano nella banda di conduzione del semiconduttore di tipo p e ricadono poi nelle lacune della sua banda di valenza.

del tubo, che splende brillantemente illuminando lo schermo. Dato che i materiali fluorescenti si possono attivare per mezzo della radioattività, li si adopera negli scintillatori per misurare le radiazioni (vedi Scheda 10B.2).

I tubi a raggi catodici, un tempo ampiamente utilizzati per gli schermi dei televisori e dei computer, e gli schermi al plasma che (insieme a quelli a cristalli liquidi) li hanno sostituiti, fanno entrambi uso di **fosfòri**, materiali fosforescenti che brillano se colpiti da elettroni o da radiazione ultravioletta.

Anche gli schermi a **diodi luminosi** (LED) impiegano materiale luminescente, che genera luce quando una corrente elettrica viene applicata a una giunzione p-n (Figura 3J.12). Il circuito associato a un LED è disposto in modo tale che gli elettroni provenienti dal generatore di energia ricadano nella banda a bassa energia, emettendo luce di lunghezza d'onda che corrisponde all'intervallo energetico tra lo stato del metallo attivatore e lo stato eccitato. I composti impiegati per generare colori differenti di luce variano, ma in genere si utilizza l'arseniuro di gallio e alluminio per i LED rossi, il nitruro di indio e gallio per i LED verdi e il seleniuro di zinco per i LED blu. Associando in uno schermo LED molto piccoli e di colori diversi, variando le loro intensità reciproche si possono ottenere tutti i colori. I LED bianchi sono generalmente formati a partire da LED gialli e blu miscelati in proporzioni variabili.

Diodi organici luminosi (OLED) impiegano un film costituito da un polimero organico che conduce elettricità per generare luce di differenti colori. Anche se gli schermi LCD, che utilizzano i cristalli liquidi (Capitolo 3G), sono più diffusi, gli schermi a LED non richiedono retroilluminazione e quindi possono essere molto più sottili. Le luci a LED sono attualmente utilizzate in molti campi poiché richiedono meno potenza delle luci a incandescenza e durano per un arco di tempo molto superiore.

Autoesame 3J.3A Spiegate l'impiego dei materiali fluorescenti nella rilevazione della radioattività.

[*Risposta*: I materiali fluorescenti assorbono energia dalla radiazione e la rilasciano sotto forma di luce]

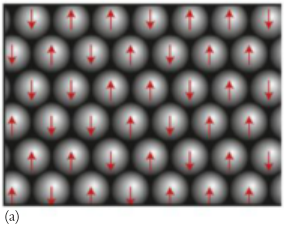
Autoesame 3J.3B Spiegate la differenza tra chemiluminescenza e fosforescenza.

I materiali luminescenti emettono energia sotto forma di luce nel ritornare dagli stati eccitati agli stati di minor energia.

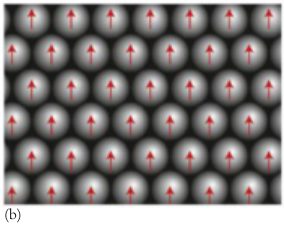
Nel 2014 il premio Nobel per la Fisica è stato vinto da Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, che hanno sviluppato il LED blu.

3J.5 I materiali magnetici

Come si è detto nella Scheda 2G.2, il **paramagnetismo** è la tendenza di una sostanza a penetrare nel campo magnetico e si manifesta quando un atomo o una molecola possiede almeno un elettrone spaiato, che si allinea al campo applicato. Poiché, però, gli spin sugli atomi o sulle molecole vicine si allineano quasi a caso, il paramagnetismo è molto debole e l'allineamento degli spin elettronici viene



(a)



(b)

Figura 3J.13 I materiali ferromagnetici comprendono ferro, cobalto e il minerale magnetite a base di ossido di ferro. Essi sono costituiti da cristalli nei quali gli elettroni di molti atomi hanno spin paralleli (spaiati) e danno origine a un forte campo magnetico. (a) Prima della magnetizzazione, quando l'allineamento degli spin è pressoché casuale. (b) Dopo la magnetizzazione. Le frecce in rosso rappresentano gli spin.

meno rimuovendo il campo magnetico. In alcuni metalli *d* è tuttavia possibile che gli elettroni spaiati di molti atomi contigui si allineino ordinatamente sotto l'effetto del campo magnetico, dando vita all'effetto, assai più intenso, del **ferromagnetismo**. Le regioni con spin allineati sono dette **domini** (Figura 3J.13), e sopravvivono anche dopo che sia stato estinto il campo magnetico esterno.

Il ferromagnetismo è assai più intenso del paramagnetismo, perciò i materiali ferromagnetici sono usati per fabbricare i magneti permanenti, nonché per rivestire i dischi rigidi dei computer. Le testine di registrazione elettromagnetica allineano un gran numero di spin mentre vengono a contatto con il nastro che scorre, e l'allineamento degli spin nei domini si conserva per anni. Nei materiali **antiferromagnetici** gli spin adiacenti sono bloccati in assetto *antiparallelo*, perciò i momenti magnetici si elidono. Il manganese è antiferromagnetico. Nei materiali **ferrimagnetici** gli spin degli atomi contigui sono differenti, ma benché siano bloccati nella disposizione antiparallela, i due momenti magnetici non si elidono completamente. Il ferromagnetismo si manifesta anche in leghe come l'alnico e in alcuni composti dei metalli del blocco *d* come gli ossidi di ferro e di cromo.

I **ferrofluidi** sono liquidi ferromagnetici; sono costituiti da sospensioni di magnetite, Fe_3O_4, finemente polverizzata in un liquido oleoso e viscoso (per esempio, un olio minerale) contenente anche un sapone o un detergente. Le particelle dell'ossido di ferro non sedimentano, in quanto sono attratte dalle estremità polari delle molecole di detergente, che generano, attorno alle particelle, cluster compatti (un tipo di *micelle*, Capitolo 5D). Le estremità apolari delle molecole del detergente puntano verso l'esterno, facendo sì che le micelle formino una sospensione colloidale nell'olio. Quando si avvicina un magnete a un ferrofluido le particelle del liquido si sforzano di allinearsi con il campo magnetico, ma vengono mantenute in sede dall'olio (Figura 3J.14). Ciò rende possibile controllare il flusso e la posizione del ferrofluido per mezzo del campo magnetico applicato. Un'applicazione dei ferrofluidi si trova nei sistemi frenanti per macchine ginniche. Più forte è il campo magnetico, maggiore è la resistenza al moto.



Figura 3J.14 Sollevando un magnete da questo ferrofluido viscoso, le particelle di Fe_3O_4 si allineano con il campo magnetico. Poiché sussistono forti attrazioni tra le particelle e le molecole di detergenti presenti nell'olio, il liquido viene risucchiato nel campo insieme con le particelle. (S. Odenbach, ZARM,Università di Brema, Germania.)

I materiali magnetici possono avere carattere paramagnetico, ferrimagnetico, ferromagnetico o antiferromagnetico. Nei materiali ferromagnetici grandi domini di spin elettronici vengono bloccati insieme nella stessa orientazione.

3J.6 I nanomateriali

La **nanoscienza**, ossia lo studio delle proprietà dei nanomateriali, e le sue applicazioni, dette **nanotecnologie**, ossia le metodologie utilizzate per manipolare la materia su scala nanoscopica, costituiscono una nuova area di ricerca che promette di rivoluzionare, tra le altre cose, le diagnosi e le cure mediche. I **nanomateriali** sono materiali le cui particelle presentano dimensioni comprese nell'intervallo da 1 a 100 nm; sono più grandi delle singole molecole ma troppi piccoli per esibire gran parte delle proprietà macroscopiche dei materiali. Le nanotecnologie promettono di rendere disponibili nuovi materiali come biosensori che controllino e persino riparino processi corporei, computer microscopici, ossa artificiali e materiali ultraleggeri straordinariamente forti.

In un blocco di metallo la separazione dei livelli energetici contigui è infinitesima. In un cluster di atomi di dimensioni fino a 100 nm o simili, però, la separazione diviene significativa. Simili cluster possono agire da trappole elettroniche e, con una buona approssimazione, possiamo trattare il cluster come una buca di potenziale e quindi utilizzare quanto già noto in merito all'elettrone intrappolato in una buca per stimare la separazione dei livelli energetici. La differenza tra la buca unidimensionale discussa nel Capitolo 1.C (dove si è visto che i livelli energetici sono $E_n = n^2h^2/8m_eL^2$) e il caso che stiamo esami-

nando consiste nel fatto che qui si ha a che fare con una buca tridimensionale e in particolare sferica. Una buca sferica è più difficile da trattare rispetto a una rettangolare ma i risultati sono piuttosto simili. Per esempio, i livelli energetici a simmetria sferica ($l = 0$, corrispondenti agli orbitali *s* dell'atomo di idrogeno) di un elettrone in una cavità sferica di raggio *r* sono dati da

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_e r^2} \qquad (1)$$

Come al solito n è il numero quantico, h la costante di Planck e m_e la massa dell'elettrone.Vi sono anche soluzioni simili agli orbitali *p*, *d* ecc. (corrispondenti a $l = 1, 2, \ldots$) che seguono uno schema complesso, i cui primi quattro livelli sono

$E/(h^2/8m_e r^2)$	1	2,046	3,336	4
l	0	1	2	3

Che cosa ci dice questa equazione? L'Equazione 1 mostra che con l'aumentare del raggio della buca, la separazione dei livelli energetici aumenta (secondo $1/r^2$) e così la lunghezza d'onda della radiazione (da $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) in grado di promuovere l'eccitazione diminuisce.Vale a dire, con il variare delle dimensioni della buca, varia il colore del materiale.

I cluster tridimensionali di materiali semiconduttori come il seleniuro di cadmio (CdSe) contenenti da 10 a 10^5 atomi sono detti **punti quantici**. Si possono preparare in soluzione o per deposizione di atomi su una superficie. La variazione del colore in funzione del raggio del punto quantico si osserva facilmente nelle sospensioni di punti quantici di CdSe di diverse dimensioni (Figura 3J.15).

Alcuni punti quantici emettono luce quando un elettrone eccitato cade in un livello energetico inferiore. Un'applicazione di questo fenomeno è nel monitoraggio dei processi biologici che si svolgono nelle cellule. Per esempio, un punto quantico di CdSe si può attaccare alla superficie di una cellula, magari a una proteina o a un altro componente, mediante un legame con una molecola organica, e può essere studiato con un microscopio.



Figura 3J.15 I diversi colori di queste sospensioni fluorescenti di CdSe/ZnS indicano le diverse dimensioni dei punti quantici. Quanto maggiore è il diametro dei punti quantici, tanto maggiore è la lunghezza d'onda del colore emesso. (SPL/Science Source.)

Riflessione Il fisico Richard Feynman aveva profetizzato l'impatto rivoluzionario delle nanotecnologie in una conferenza intitolata «There is plenty of room at the bottom[1]» (lett. *C'è un sacco di spazio laggiù in fondo*). Che cosa intendeva dire con queste parole?

Nei nanomateriali, come i punti quantici, le differenze tra i livelli energetici possono dare origine a transizioni nella regione visibile dello spettro.

3J.7 I nanotubi

Nel 1991 alcuni scienziati chiusero ermeticamente due bacchette di grafite in un recipiente pieno di elio e inviarono una scarica elettrica da una bacchetta all'altra: in questo modo, identificarono una nuova forma del carbonio. Infatti, gran parte di una bacchetta evaporò, ma si formarono strutture molto più sorprendenti (Figura 3J.16). Si può pensare a un **nanotubo** come a un foglio di grafene costituito da milioni di atomi di carbonio, avvolto a formare un cilindro del diametro di 1-3 nm solamente.

I nanotubi di carbonio conducono l'elettricità grazie all'estesa trama di legami π delocalizzati che decorre da un'estremità del tubo all'altra. La conduttività dei nanotubi dipende dal modo in cui sono avvolti (Figura 3J.17). Se i punti degli esagoni sono allineati lungo l'asse principale del tubo (nella configurazione detta «a poltrona») la conduttività è abbastanza elevata da poter essere considerata di tipo metallico. Se i punti sono allineati perpendicolarmente all'asse principa-

1. Durante questa famosa conferenza, tenuta da Feynman il 29 dicembre 1959 in occasione del congresso annuale dell'American Physical Society al California Institute of Technology (Caltech), lo scienziato trattò «il problema di manipolare e controllare oggetti su piccola scala»; il testo originale è disponibile all'indirizzo http://calteches.library.caltech.edu/1976/ [N.d.T.].

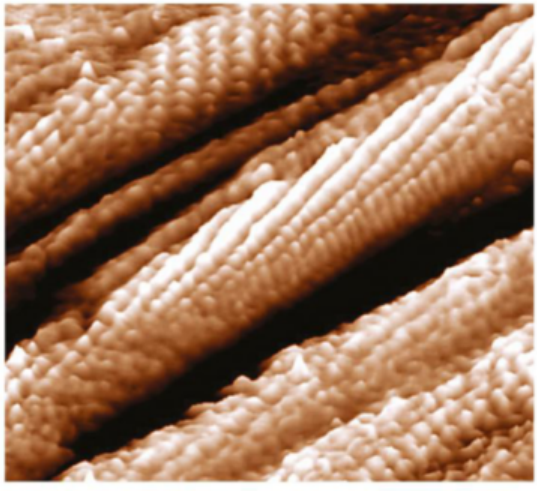


Figura 3J.16 Un cluster di nanotubi di carbonio che ha assunto una struttura simile a una corda. (Eye of Science/ Science Source.)

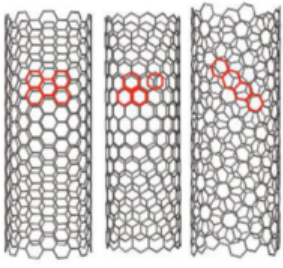


Figura 3J.17 Tre versioni dei nanotubi di carbonio a singola parete: (a) «poltrona», (b) a zig-zag e (c) chirale. La maggior parte dei tubi ha estremità incappucciate con semisfere di atomi. La conduttività elettrica dei nanotubi dipende dalla loro struttura.

le (nelle orientazioni «a zig-zag» e «chirale»), i nanotubi si possono comportare o da conduttori metallici o da semiconduttori, a seconda dell'angolo di avvolgimento del nanotubo e del suo diametro. Come i diamanti, i nanotubi di carbonio sono buoni conduttori di calore. Per l'interessante conduttività elettrica e l'elevata conducibilità termica, i nanotubi di carbonio sono ottimi candidati per lo sviluppo di circuiti integrati miniaturizzati.

La resistenza alla trazione di un nanotubo nella direzione parallela al suo asse è superiore a quella di qualunque altro materiale sperimentato. Avendo densità bassissima, il rapporto resistenza/massa è 40 volte più favorevole di quello dell'acciaio. La rigidità dei nanotubi ne può anche permettere l'utilizzazione quali stampi miniaturizzati per altri elementi. Per esempio, li si può riempire di piombo fuso per creare fili di piombo del diametro di un solo atomo. Essi possono essere impiegati come «sonde» per mantenere in sito singole molecole e possono essere usati come nanosensori. L'immensa area di superficie assicurata dai nanotubi implica che sulla loro superficie interna possano essere agevolmente adsorbiti atomi di gas. I nanotubi recanti molecole di idrogeno potrebbero pertanto divenire un mezzo di immagazzinamento di energia per i veicoli alimentati a idrogeno.

I nanotubi sono minuscoli cilindri del diametro di pochi nanometri formati da fogli arrotolati di atomi disposti secondo una struttura simile a quella del grafene.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete incontrato la classificazione dei materiali in base alla dipendenza dalla temperatura della loro resistenza elettrica e la spiegazione della conduttività in funzione dell'occupazione di bande di orbitali molecolari estese a tutto il solido. Avete visto che esistono modi diversi con cui i materiali possono emettere luce, e che il magnetismo deriva dalla presenza di elettroni spaiati. Avete inoltre visto come i fenomeni quantici diano origine alle proprietà ottiche speciali che caratterizzano i nanomateriali.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Utilizzare la teoria degli orbitali molecolari per spiegare le differenze tra i metalli, gli isolanti e i semiconduttori (Paragrafi 3J.1-3J.3).
- ☐ **2.** Spiegare le proprietà dei materiali luminescenti (Paragrafo 3J.4).
- ☐ **3.** Distinguere i principali tipi di magnetismo (Paragrafo 3J.5).
- ☐ **4.** Descrivere la natura dei nanomateriali e le differenze rispetto agli altri materiali (Paragrafi 3J.6 e 3J.7).

CAPITOLO 3J Esercizi

3J.1 In che modo la variazione della resistenza elettrica di un semiconduttore con l'aumentare della temperatura differisce rispetto a quella di un conduttore metallico?

3J.2 In genere, nei materiali conduttori, si pensa che la corrente sia trasportata dagli elettroni che si muovono attraverso il solido. Nei semiconduttori, si è soliti dire che la corrente è trasportata dalle «lacune» della banda di valenza. (a) Spiegate in che modo le lacune si spostano all'interno di un materiale solido. (b) Se in un semiconduttore di tipo p la corrente elettrica si sposta da sinistra a destra, in quale direzione avviene il movimento delle lacune?

3J.3 Stimate il valore del numero quantico n per il livello occupato più alto di una linea unidimensionale di atomi di argento della lunghezza di 2,4 mm. *Suggerimento*: il raggio dell'atomo Ag è 144 pm.

3J.4 Stimate il valore del numero quantico n per il livello occupato più alto di una linea unidimensionale di atomi di rame della lunghezza di 1,0 mm. *Suggerimento*: il raggio dell'atomo Cu è 128 pm.

3J.5 Se piccole quantità di elementi come In, P, Sb e Ga fossero presenti come impurezze nel germanio, quale/i lo renderebbe/renderebbero (a) un semiconduttore di tipo p, (b) un semiconduttore di tipo n?

3J.6 L'arseniuro di gallio è un materiale semiconduttore. Se si volesse modificare il campione sostituendo una piccola quantità di arsenico con un elemento al fine di ottenere un semiconduttore di tipo n, quale dei seguenti elementi converrebbe scegliere: selenio, fosforo o silicio? Perché?

3J.7 Qual è la differenza tra fluorescenza e fosforescenza? Spiegatelo (a) in termini di osservazioni sperimentali e (b) dal punto di vista meccanicistico.

3J.8 Nella fluorescenza, che relazione sussiste tra l'energia della radiazione emessa e quella della radiazione eccitante?

3J.9 Con l'ausilio delle informazioni disponibili in Internet, identificate il comportamento magnetico a temperatura ambiente di quanti più elementi del blocco *d* vi è possibile, distinguendoli tra paramagnetici, ferromagnetici e antiferromagnetici.

3J.10 Considerate gli elementi identificati nell'Esercizio 3J.9. Qual è la caratteristica che accomuna le configurazioni elettroniche degli elementi paramagnetici?

3J.11 La temperatura indicata con T_C è detta *temperatura di Curie* e indica la temperatura a cui un materiale che può essere ferromagnetico diventa tale. Vi attendete che il composto sia ferromagnetico al di sopra o al di sotto di T_C?

3J.12 Descrivete le differenze osservabili tra paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, e spiegate l'origine di queste proprietà.

3J.13 Un campione di punti quantici a base di CaS viene preparato mescolando 4,0 mL di $CaCl_2$(aq) 0,0015 M con 4,0 mL di $(NH_4)_2S$(aq) 0,0015 M. Ciascun punto quantico contiene in media 168 unità formula di CaS. Qual è la concentrazione molare dei punti quantici nella sospensione finale?

3J.14 Un campione di punti quantici a base di PbS viene preparato mescolando 7,0 mL di $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,0013 M con 7,0 mL di $(NH_4)_2S$(aq) 0,0013 M. Ciascun punto quantico contiene in media 145 unità formula di PbS. Qual è la concentrazione molare dei punti quantici nella sospensione finale?

3J.15 Un elettrone intrappolato all'interno di una nanoparticella può essere approssimato a una particella di massa m_e confinata in una scatola cubica di lato L. I livelli energetici dell'elettrone sono

$$E = \frac{h^2}{8m_eL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

Scrivete le espressioni per le energie dei tre livelli più bassi. Quali di questi livelli sono degeneri? Fornite i numeri quantici relativi a ciascun livello degenere.

3J.16 Il buckminsterfullerene è una forma del carbonio avente molecole quasi sferiche composte da 60 atomi di carbonio (vedi Capitolo 8F). L'interno di una molecola C_{60} ha un diametro di circa 0,7 nm e viene considerato come un possibile contenitore per atomi e molecole. Supponete che il buckminsterfullerene sia stato usato per trasportare idrogeno molecolare; la cavità in una singola molecola può essere considerata, approssimativamente, come un cubo di lato 0,7 nm. Rappresentando una molecola di idrogeno come una massa puntiforme, quanta energia richiede una molecola di idrogeno all'interno di una molecola C_{60} per passare dal livello energetico più basso (a) al secondo livello energetico (b) al terzo livello energetico (vedi Esercizio 3J.15)?

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 3.

FOCUS 3 Esempio integrato online

Alcune delle prime malte contenevano leganti *non idraulici*, che si indurivano per reazione con CO_2 anziché con acqua. Queste malte si preparano riscaldando molto la calcite, $CaCO_3(s)$, in modo che elimini CO_2 gassoso e formi calce viva, $CaO(s)$. Il solido che ne risulta viene mescolato con acqua per dare un impasto di calce spenta, $Ca(OH)_2$, alla quale si aggiunge sabbia, o cenere vulcanica, fino a ottenere la malta di calce. Il Colosseo e il Pantheon furono costruiti dagli antichi Romani con questo tipo di malta e hanno resistito attraverso i secoli.

State facendo ricerche sui metodi di costruzione nell'antichità e volete comprendere la chimica alla base di questi materiali.

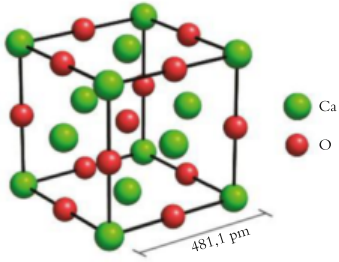
(a) Scrivete l'equazione chimica bilanciata per (i) la conversione della calcite in calce viva, (ii) la reazione della calce viva con acqua per dare calce spenta, e (iii) la reazione della calce spenta con CO_2 per formare carbonato di calcio.

(b) La preparazione della calce viva libera il gas serra diossido di carbonio Se 1,000 t (1 t = 10^3 kg) di $CaCO_3$ viene posta in una fornace e riscaldata a 850 °C, quale volume di $CO_2(g)$ si forma a 850 °C e 1 atm?

(c) Se il $CO_2(g)$ formatosi al punto (b) viene raffreddato alla temperatura ambiente di 22 °C, quale volume occuperà?

(d) L'ossido di calcio ha la struttura cubica mostrata in (1). La lunghezza di ciascuno spigolo è di 481,1 pm. Tutti gli atomi si trovano su uno spigolo, una faccia o un vertice del cubo, con un atomo di O al centro del cubo. Utilizzando queste informazioni e sapendo che la densità di $CaCO_3(s)$ è 2,711 g·cm^{-3}, calcolate la variazione di volume del solido quando CO_2 viene eliminato da 1,0 t di $CaCO_3$.

(e) Basandovi sui risultati ottenuti nel quesito (d), suggerite una ragione per cui gli edifici costruiti con mattoni tenuti insieme con malta di calce potrebbero crollare durante un incendio.

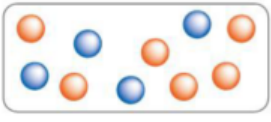


1 Ossido di calcio, CaO

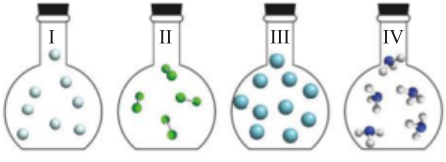
La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 3 Esercizi

3.1 Il disegno sottostante mostra una minuscola sezione di un pallone contenente due gas. Le sfere arancioni rappresentano atomi di neon, mentre quelle blu atomi di argon. (a) Se la pressione parziale del neon nella miscela è 420 Torr, qual è la pressione parziale dell'argon? (b) Qual è la pressione totale?



3.2 I quattro palloni sottostanti sono stati allestiti nelle stesse condizioni di volume e temperatura. Il pallone I contiene atomi di He, il pallone II molecole di Cl_2, il pallone III atomi di Ar e il pallone IV molecole di NH_3. Quale pallone ha (a) maggior numero di atomi; (b) pressione maggiore; (c) densità maggiore; (d) velocità quadratica media superiore; (e) energia cinetica molare superiore?



3.3 Tramite una successione di fasi enzimatiche il diossido di carbonio e l'acqua subiscono la fotosintesi producendo glucosio e ossigeno secondo l'equazione

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$$

Posto che la pressione parziale del diossido di carbonio nella troposfera sia di 0,26 Torr e la temperatura di 25 °C, calcolate il volume di aria necessario a produrre 10,0 g di glucosio.

3.4 Un gruppo di amici riempie dieci palloncini per una festa, cinque con idrogeno e cinque con elio. Al temine della festa notano che i palloncini con l'idrogeno hanno perso ¼ del loro contenuto per via della effusione dell'idrogeno attraverso le pareti dei palloncini. Quale frazione di elio avranno perso i restanti palloncini nello stesso lasso di tempo?

3.5 Supponete di dissciogliere in 100 mL di acqua 200 mL di cloruro di idrogeno a 690 Torr e 20 °C. Titolate la soluzione fino al punto stechiometrico usando 15,7 mL di soluzione di idrossido di sodio. Qual è la concentrazione molare di quest'ultima soluzione?

3.6 Quando si fanno immersioni a grande profondità, la pressione esercitata dall'acqua sovrastante può diventare così grande da far collassare i polmoni. Per questo motivo, l'autorespiratore ad aria utilizzato dai sub deve poter rilevare la pressione esterna e aumentare la pressione della miscela respiratoria inalata dal sommozzatore fino a farle uguagliare

la pressione esterna. Un sommozzatore che sta esplorando un relitto sommerso utilizza una miscela respiratoria arricchita in ossigeno, contenente il 36% di ossigeno e il 64% d'azoto in massa. Alla profondità di 10,06 m, la pressione sul sommozzatore è di 2,0 bar. Qual è la pressione parziale dell'ossigeno nella miscela respiratoria a quella profondità?

3.7 Si pone sotto vuoto un pallone di 5,00 L e vi si introducono 43,78 g di tetrossido di diazoto, N_2O_4. A −196 °C il composto appare come un solido incolore. Si riscalda poi il campione a 25 °C, e in questo periodo N_2O_4 vaporizza, mentre una parte si dissocia dando il gas marrone NO_2. La pressione aumenta lentamente fino a stabilizzarsi a 2,96 atm. (a) Formulate l'equazione bilanciata della reazione. (b) Quale sarebbe la pressione se a 25 °C il gas nel pallone fosse costituito per intero da N_2O_4? (c) Quale sarebbe la pressione se esso si trasformasse interamente in NO_2? (d) Quali sono le frazioni molari di N_2O_4 e di NO_2 una volta stabilizzatasi la pressione a 2,96 atm?

3.8 Avendo fatto reagire 0,40 g di zinco impuro con acido cloridrico in eccesso, sono stati raccolti 127 mL di idrogeno su acqua a 10 °C, sotto una pressione esterna di 737,7 Torr. (a) Quale volume avrebbe occupato l'idrogeno anidro a 1,00 atm e 298 K? (b) Quale quantità (in moli) di H_2 è stata raccolta? (c) Qual era la percentuale di zinco puro, supponendo che tutto il metallo abbia reagito completamente con HCl e che le impurezze non abbiano reagito producendo idrogeno? La pressione di vapore dell'acqua a 10 °C ammonta a 9,21 Torr.

3.9 Supponiamo che 0,473 g di un gas sconosciuto occupino a 1,81 atm e a 25 °C il volume di 200 mL; all'analisi il gas è risultato comprendere 0,414 g di azoto e 0,0591 g di idrogeno. (a) Qual è la formula molecolare del composto? (b) Qual è la struttura di Lewis della molecola? (c) Posto che l'ammoniaca effonda attraverso un foro sottile di un'apparecchiatura di vetro alla velocità di 0,35 mmol in 15,0 min a 200 °C, quale quantità del composto effonderebbe attraverso il medesimo forellino in 25,0 min a 200 °C?

3.10 Bruciando in atmosfera di cloro 2,36 g di fosforo il prodotto è stato 10,5 g di cloruro di fosforo. Il suo vapore ha impiegato a effondere 1,77 volte il tempo occorso alla medesima quantità di CO_2 a parità di temperatura e di pressione. Quali sono la massa molare e la formula molecolare del cloruro di fosforo?

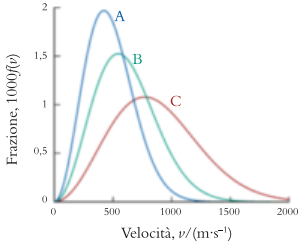
3.11 Determinate il rapporto tra il numero di molecole di un gas dotate di dieci volte la velocità quadratica media e il numero di quelle in moto alla velocità quadratica media. Il rapporto è indipendente dalla temperatura? Perché?

3.12 Vi si informa che 2,55 g di un idrocarburo gassoso occupano a 0,950 atm e 82,0 °C un volume di 3,00 L. Rappresentate la struttura di Lewis dell'idrocarburo.

3.13 Un campione solido finemente polverizzato di un ossido di osmio (che fonde a 40 °C e bolle a 130 °C) di massa 1,509 g viene posto entro un cilindro dotato di stantuffo che si espande contro l'atmosfera a 745 Torr. Supponete che la quantità di aria residua inizialmente nel cilindro sia trascurabile. Riscaldando il campione a 200 °C lo si vaporizza completamente, mentre il volume del cilindro aumenta di 235 mL. Quale massa molare ha l'ossido? Assumendo la formula OsO_x, si determini x.

3.14 In che modo la velocità quadratica media delle molecole di un gas varia con la temperatura? Illustrate la relazione riportando in grafico la velocità quadratica media di N_2 in funzione della temperatura da $T = 100$ K a $T = 300$ K.

3.15 I seguenti grafici mostrano la distribuzione delle velocità delle molecole di N_2 a 300, 500 e 1000 K. (a) Identificate la temperatura del gas per ciascuna curva. (b) Qual è la velocità quadratica media delle molecole di N_2 a 227 °C?



3.16 Nel Capitolo 3D si è dedotta la velocità quadratica media (v_{rms}) delle molecole dei gas. Applicando la distribuzione di Maxwell si possono anche calcolare la velocità media e quella più probabile di un insieme di molecole. Le equazioni utilizzate a tali scopi sono rispettivamente $v_{media} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ e $v_{più\ prob} = (2RT/M)^{1/2}$. Tra questi due valori sussiste una relazione costante. (a) Disponete le tre quantità in ordine di valore crescente. (b) Dimostrate che le quantità relative sono indipendenti dalla massa molare del gas. (c) Assumendo la velocità minima come riferimento, determinate il rapporto tra i valori maggiori e quello minimo.

3.17 Un campione di 1,00 L di cloro gassoso reagisce completamente a 1,00 atm e 298 K con 1,00 L di azoto gassoso e con 2,00 L di ossigeno gassoso nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione. Il prodotto è uno solo e riempie un pallone di 2,00 L a 1,00 atm e 298 K. In base a tale informazione determinate le seguenti caratteristiche del prodotto: (a) la formula empirica; (b) la formula molecolare; (c) la struttura di Lewis più favorevole basata sulla considerazione delle cariche formali (l'atomo centrale è di N); (d) la forma della molecola.

3.18 Un campione di arsina gassosa, AsH_3, posto in un pallone di 500,0 mL a 300 Torr e 223 K viene riscaldato a 473 K, temperatura alla quale l'arsina si decompone in arsenico solido e idrogeno. Si raffredda poi il pallone a 273 K, quando la pressione nel pallone misura 508 Torr. Si è decomposta tutta l'arsina? Calcolate la percentuale di molecole di arsina che si sono decomposte.

3.19 L'equazione di van der Waals può essere riordinata ottenendo la seguente forma cubica

$$V^3 + n\left(\frac{RT + bP}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2a}{P}\right)V - \frac{n^3ab}{P} = 0$$

(a) Applicando tale equazione ricavate il volume occupato da 0,505 mol NH_3(g) a 25 °C e 95,0 atm. I parametri di van der Waals per l'ammoniaca sono $a = 4{,}225$ bar·L^2·mol^{-2} e $b = 3{,}71$ L·mol^{-1}. (b) Alla temperatura e alla pressione suddette predominano le forze attrattive o quelle repulsive?

3.20 Lo smog fotochimico si forma in parte per azione della luce sul diossido di azoto. La lunghezza d'onda della radiazione assorbita da NO_2 in tale reazione è 197 nm.

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$$

(a) Rappresentate la struttura di Lewis di NO_2 e delineatene gli orbitali molecolari π. (b) Posto che vengano assorbiti 1,56 mJ di energia da 3,0 L di aria a 20 °C e 0,91 atm, le molecole di NO_2 del campione vengono dissociate tutte tramite la reazione sopra mostrata. Assumete che ogni fotone assorbito dia luogo alla dissociazione (in NO e O) di una molecola di NO_2. Qual è la proporzione, in parti per milione, di molecole di NO_2 nel campione? Supponete che il campione si comporti idealmente.

3.21 Ai fini della propulsione dei razzi si è studiata la reazione tra la dimetilidrazina solida, $(CH_3)_2N_2H_2$, e il tetrossido di diazoto liquido, N_2O_4; si producono diossido di carbonio gassoso (CO_2), azoto (N_2) e vapor d'acqua (H_2O), espulsi come gas di scarico. In un esperimento controllato la dimetilidrazina solida ha reagito con il tetrossido di azoto in eccesso, e si sono raccolti i gas in un recipiente chiuso fino a raggiungere la pressione di 2,50 atm e la temperatura di 400,0 K. (a) Quali sono le pressioni parziali di CO_2, N_2 e H_2O? (b) Se CO_2 viene rimosso con una reazione chimica, quali valori assumono le pressioni parziali degli altri gas?

3.22 Nelle mongolfiere ad aria calda, l'aria all'interno del pallone – detto involucro – viene riscaldata fino a che la sua densità non è inferiore a quella dell'atmosfera circostante: ciò permette all'involucro e alla navicella attaccata a esso di sollevarsi nell'aria. Una squadra sta preparando la sua mongolfiera per un volo in una giornata secca, alla temperatura di 16 °C. L'involucro ha un volume di 3125 m^3 quando è gonfio e, trascurando la massa dell'aria, la massa totale dell'involucro e della navicella, riempita con carburante, apparecchio per il riscaldamento dell'aria, passeggeri e panini per il pranzo, è di 586 kg. (a) Quale sarebbe la massa dell'aria all'interno dell'involucro, se fosse anch'essa alla temperatura di 16 °C? (b) A quale temperatura si deve riscaldare l'aria nell'involucro affinché pallone e navicella si sollevino nell'atmosfera? (c) Qual è la massa dell'aria all'interno del pallone a tale temperatura? Assumete che il volume della navicella sia trascurabile, e che la massa molare dell'aria sia 28,97 $g \cdot mol^{-1}$.

3.23 Gli airbag delle automobili contengono cristalli di azide di sodio (sodioazide, NaN_3), che durante una collisione si decompone velocemente dando azoto e sodio metallico. L'azoto liberato gonfia istantaneamente l'airbag. Ammettete che l'azoto gassoso liberato nel corso del processo si comporti da gas ideale e che il volume dei solidi sia trascurabile. (a) Calcolate la massa (in grammi) di azide di sodio necessaria a generare abbastanza azoto da riempire un airbag di 57,0 L a 1,37 atm e 25 °C. (b) Qual è la velocità quadratica media delle molecole di N_2 generate?

3.24 Quando si pongono in acqua lunghe molecole di detergenti dotate di una testa polare e di una «coda» apolare, si formano *micelle* che vedono aggregarsi le code apolari all'interno, mentre le teste, polari, puntano all'esterno, verso il solvente. Le *micelle inverse* sono simili, ma in esse sono le regioni apolari a puntare verso l'esterno. Come si producono le micelle inverse?

3.25 Disegnate le strutture di Lewis di (a) NI_3 e (b) BI_3, fornite il nome della geometria molecolare e indicate in ciascun caso se le molecole possono prender parte a interazioni dipolo-dipolo.

3.26 Disegnate le strutture di Lewis di (a) PF_3 e (b) PF_5, fornite il nome della geometria molecolare e indicate in ciascun caso se le molecole possono prender parte a interazioni dipolo-dipolo.

3.27 (a) Calcolate le aree superficiali degli isomeri del 2,2-dimetilpropano e del pentano. Si supponga che il 2,2-dimetilpropano sia sferico, con raggio 254 pm, e che il pentano si possa rappresentare con un prisma rettangolare di dimensioni 295 pm × 692 pm × 766 pm. (b) Quale dei due prodotti possiede l'area superficiale maggiore? (c) Quale dovrebbe avere, secondo voi, il punto di ebollizione più alto?

3.28 (a) Calcolate il rapporto tra le energie potenziali relative all'interazione interionica tra Li^+ e K^+ e il medesimo anione. (b) Ripetete il calcolo del rapporto, però relativamente all'interazione ione-dipolo tra Li^+ e K^+ e le molecole di acqua. (c) Che cosa dicono le cifre circa l'importanza relativa dell'idratazione dei sali di litio al confronto con quelli di potassio?

3.29 Eccettuato l'elio, i gas nobili cristallizzano tutti, a bassissima temperatura, nella struttura ccp. Trovate l'equazione che correli il raggio atomico alla densità di un solido a impacchettamento cubico compatto di massa molare data e applicatela per ricavare il raggio atomico di ognuno dei seguenti gas nobili, nota la densità corrispondente (in $g \cdot cm^{-3}$): Ne, 1,20; Ar, 1,40; Kr, 2,16; Xe, 2,83; Rn, 4,4 (stimata).

3.30 I metalli alcalini cristallizzano tutti secondo la struttura bcc. (a) Trovate l'equazione generale che correli il raggio metallico con la densità di un elemento solido bcc in funzione della massa molare e applicatela per ricavare il raggio atomico di ognuno dei seguenti elementi, data la densità (in $g \cdot cm^{-3}$): Li, 0,53; Na, 0,97; K, 0,86; Rb, 1,53; Cs, 1,87. (b) Trovate un fattore atto a convertire la densità di un elemento bcc nella densità che esso avrebbe se cristallizzasse nella struttura ccp. (c) Calcolate le densità che i metalli alcalini possederebbero ove cristallizzassero in ccp. (d) Quale, eventualmente, galleggerebbe sull'acqua?

3.31 I metalli a struttura bcc, per esempio il tungsteno, non hanno un impacchettamento compatto, perciò la loro densità sarebbe maggiore se acquistassero la struttura ccp (per esempio sotto pressione). Quale sarebbe, in questa ipotesi, la densità del tungsteno? La sua densità effettiva è 19,3 $g \cdot cm^{-3}$.

3.32 Un ossido di niobio ha cella elementare nella quale al centro di ogni spigolo c'è uno ione ossido e al centro di ogni faccia uno ione niobio. Qual è la formula empirica dell'ossido?

3.33 Notoriamente un certo numero di ossidi metallici forma composti *non stechiometrici*, nei quali la proporzione tra gli atomi costituenti non è esprimibile da piccoli numeri interi. Nella struttura cristallina di un composto non stechiometrico alcuni punti del reticolo nei quali dovrebbero trovarsi atomi risultano, invece, vacanti. Più facilmente di tutti danno origine a composti non stechiometrici i metalli di transizione, grazie alla variabilità del loro numero di ossidazione. Per fare un esempio, si conosce l'ossido di titanio di formula $TiO_{1,18}$. (a) Calcolate lo stato di ossidazione medio del titanio nel composto citato. (b) Qualora nel composto figurino sia ioni Ti^{2+} sia ioni Ti^{3+}, quale frazione del titanio rientrerebbe in ciascuno stato di ossidazione?

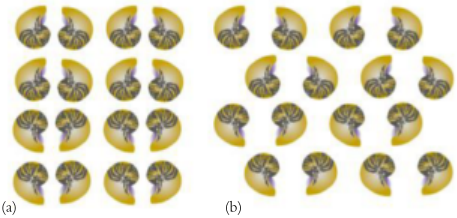
3.34 È possibile ossidare ulteriormente il diossido di uranio, UO_2, ottenendo il composto non stechiometrico UO_{2+x}, dove $0 < x < 0{,}25$. Vedi Esercizio 3.33 per quanto riguarda la descrizione dei composti non stechiometrici. (a) Qual

è lo stato di ossidazione medio dell'uranio nel composto di composizione $UO_{2,17}$? (b) Supponendo che l'uranio esista nello stato di ossidazione +4 o +5, quale sarebbe la frazione dell'elemento in ciascuno di essi?

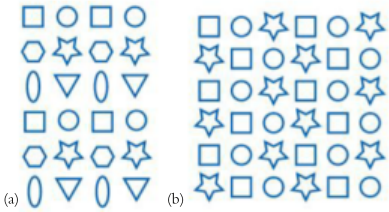
3.35 Le seguenti affermazioni sono vere o false? (a) Se vi è un atomo a un vertice della cella elementare, vi dev'essere lo stesso tipo di atomo a tutti gli altri vertici. (b) La cella elementare va definita in modo che ai vertici figurino atomi. (c) Se una faccia della cella elementare reca al centro un atomo, anche la faccia opposta ne deve mostrare uno. (d) Se una faccia della cella elementare reca al centro un atomo, tutte le altre facce devono recarne uno.

3.36 Le seguenti affermazioni sono vere o false? (a) Poiché nel cloruro di cesio gli ioni cloruro sono ai vertici della cella elementare e uno ione cesio è al centro della cella elementare, lo si classifica dotato di cella elementare a corpo centrato. (b) La densità della cella elementare dev'essere identica a quella del materiale in quantità macroscopiche. (c) I raggi X che attraversano un singolo cristallo di composto vengono diffratti perché interferiscono con gli elettroni degli atomi presenti. (d) Gli angoli di una cella elementare devono essere tutti uguali a 90°.

3.37 Per ciascuno dei due insiemi bidimensionali qui illustrati disegnate una cella elementare che, reiterata, generi l'intero reticolo bidimensionale.



3.38 Per ciascuno dei due insiemi bidimensionali qui illustrati disegnate una cella elementare che, reiterata, generi l'intero reticolo bidimensionale.



3.39 Il buckminsterfullerene è un allotropo del carbonio nel quale 60 atomi dell'elemento formano una molecola quasi sferica (Capitolo 8F). Nel composto puro le sfere si impacchettano secondo una disposizione cubica compatta. (a) La lunghezza di un lato della cella cubica a corpo centrato formata dal buckminsterfullerene è 142 pm. Utilizzate questa informazione per calcolare il raggio della molecola trattata alla stregua di una sfera rigida. (b) Il composto K_3C_{60} è un superconduttore a basse temperature. In questo composto gli ioni K^+ giacciono all'interno delle cavità del reticolo cubico a facce centrate C_{60}^{3-}. Considerando il raggio dello ione K^+ e assumendo che il raggio di C_{60}^{3-} sia identico a quello della molecola C_{60}, prevedete in che tipo di cavità giacciono gli ioni K^+ (tetraedriche, ottaedriche o entrambe), e indicate la percentuale delle cavità piene.

3.40 Gas reali e vapori sono soggetti a interazioni intermolecolari e per questo deviano dal comportamento ideale. Ricordate che una equazione di stato dei gas reali è quella di van der Waals, con i due parametri a e b. (a) Per ognuna delle seguenti coppie di gas, indicate la sostanza dotata del maggiore parametro a di van der Waals: (I) He e Ne; (II) Ne e O_2; (III) CO_2 e H_2; (IV) H_2CO e CH_4; (V) C_6H_6 e $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$. (b) Per ciascuna delle seguenti coppie di gas, indicate la sostanza dotata del maggiore parametro b di van der Waals: (I) F_2 e Br_2; (II) Ne e F_2; (III) CH_4 e $CH_3CH_2CH_3$; (IV) N_2 e Kr; (V) CO_2 e SO_2.

3.41 Un minerale comune possiede cella elementare cubica nella quale i cationi metallici, M, occupano i vertici e il centro delle facce, mentre all'interno della cella gli anioni, A, occupano le lacune tetraedriche aperte dai cationi. Qual è la formula empirica del composto M_mA_a?

3.42 Le lacune interstiziali tetraedriche e ottaedriche sono dovute ai vuoti lasciati dove gli anioni si impacchettano nello schema ccp. (a) Quale lacuna può far posto agli ioni più voluminosi? (b) Quale rapporto sussiste tra le dimensioni del più voluminoso catione metallico atto a occupare una lacuna ottaedrica e quello più voluminoso che riesce a occupare una lacuna tetraedrica, mantenendo la natura compatta del reticolo anionico? (c) Se è occupata la metà delle lacune tetraedriche, quale sarà la formula empirica del composto M_xA_y, dove M rappresenta il catione e A l'anione?

3.43 La capacità termica molare di una sostanza è il calore necessario per innalzare di 1 °C la temperatura di una mole di molecole o di unità formula di tale sostanza. Per una data sostanza, tanto più numerosi sono i diversi tipi di movimento, come le vibrazioni, a cui vanno incontro gli atomi all'interno del reticolo cristallino, quanto maggiore è la capacità termica. Nel 1819 i chimici Pierre Dulong e Thérèse Petit affermarono (detto con linguaggio moderno) che la capacità molare di un solido cristallino per ogni atomo è la stessa per tutti i cristalli. (a) Verificate la validità di questa asserzione per i metalli, compilando una tabella delle capacità termiche molari di Cu, Fe, Pb e Zn (vedi Appendice 2A). (b) Verificate la validità di questa asserzione per i cristalli ionici, compilando una tabella delle capacità termiche per mole di atomi nel composto, riferita a CuO, FeS, $PbBr_2$, e ZnO. (c) Calcolate la capacità termica per mole di atomi riferita a $CuSO_4$ e $PbSO_4$. Gli atomi di uno ione poliatomico si comportano indipendentemente gli uni dagli altri, o lo ione si comporta, nella sua globalità, come un'unica particella all'interno del reticolo? Utilizzate i risultati che avete ricavato per supportare le vostre conclusioni.

3.44 La legge di Dulong e Petit (vedi Esercizio 3.43) si applica anche ai solidi reticolari o molecolari? (a) Per verificarlo relativamente ai solidi reticolari, confrontate le capacità termiche molari di grafite, diamante e SiO_2 (vedi Appendice 2A). Utilizzate questi dati per determinare se gli atomi in un solido reticolare si comportano indipendentemente gli uni dagli altri, come fanno gli atomi in un cristallo ionico. Giustificate le vostre conclusioni. (b) Per eseguire la verifica sui solidi molecolari, confrontate le capacità termiche molari dell'acido benzoico, dell'urea e della glicina (vedi Appendice 2A). Utilizzate i risultati che avete ricava-

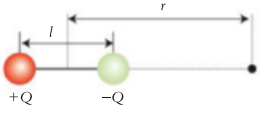
to per determinare se gli atomi nelle molecole vibrano in modo completamente indipendente gli uni dagli altri o se si muovono, almeno in una certa misura, come una molecola unica. Utilizzate i dati per supportare le vostre conclusioni.

3.45 (a) Se un elemento puro cristallizza con reticolo cubico primitivo, quale percentuale della cella elementare risulterà spazio vuoto? (b) Quale rapporto sussiste tra tale percentuale e quella corrispondente di una cella elementare fcc? Considerate gli atomi come sfere rigide.

3.46 Per molti composti ionici si ipotizza una struttura nella quale gli anioni formano un reticolo compatto nelle cui lacune o siti interstiziali si dispongono i cationi del metallo. Si tratta di reticoli non necessariamente a elevato grado di impacchettamento come lascerebbe intuire la definizione di impacchettamento compatto. Il raggio di uno ione F^- è all'incirca di 133 pm. Le lunghezze degli spigoli delle celle LiF, NaF, KF, RbF e CsF, tutte impacchettate secondo la struttura del salgemma, sono 568 pm, 652 pm, 754 pm, 796 pm e 850 pm, rispettivamente. Quali di questi reticoli possono, eventualmente, basare la propria struttura su una disposizione a impacchettamento compatto di ioni F^-? Giustificate le vostre conclusioni.

3.47 Il fluoruro di idrogeno in fase vapore è presente sotto forma di corte catene o di anelli per via dei forti legami a idrogeno che si instaurano tra le sue molecole. Disegnate la struttura di Lewis di una catena $(HF)_3$ e indicate grossomodo gli angoli di legame.

3.48 Calcolate l'energia potenziale elettrostatica in un punto alla distanza r da un dipolo costituito dalle cariche Q e $-Q$ separate di l nella disposizione mostrata dal disegno. Sfruttate il fatto che $l \ll r$ per sviluppare l'espressione $1/(1 + x)$ in $1 - x + \ldots$ e identificate la grandezza del momento di dipolo $\mu = Ql$. Dimostrate che l'energia potenziale è proporzionale a $1/r^2$, come per un'interazione ione-dipolo (vedi Equazione 1 del Capitolo 3F e la Tabella 3F.1).



3.49 Uno dei processi naturali più distruttivi per la civiltà umana è la corrosione del ferro in presenza di ossigeno per formare la ruggine, che per semplicità può essere considerata ossido di ferro(III). Se un blocco di ferro cubico, avente lo spigolo di 1,5 cm, reagisce con 15,5 L di ossigeno a 1,00 atm e 25 °C, qual è la massa di ossido di ferro (III) massima che si può produrre? Il ferro metallico ha una struttura bcc, e il raggio atomico del ferro è 124 pm. La reazione avviene a 298 K e 1,00 atm.

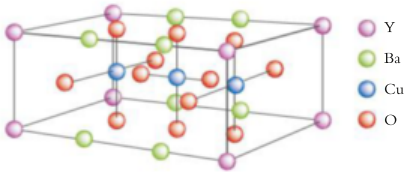
3.50 Calcolate la massa di carbonio necessaria per la conversione completa di 14,0 kg di SiO_2 in SiC.

3.51 Alcuni metalli del blocco *d*, come titanio, vanadio, zirconio, niobio, hafnio e tantalio, reagiscono con l'azoto ad alta temperatura e formano nitruri di formula MN (dove M indica il metallo). Questi composti sono molto duri e hanno elevati punti di ebollizione e alta conduttività, sia elettrica sia termica. Gli atomi sono disposti nello stesso modo in cui sono organizzati in NaCl (vedi Capitolo 3H). (a) Classifichereste questi composti come leghe, sali, solidi molecolari o solidi reticolari? Giustificate la vostra risposta. (b) Che cosa dimostra che il legame in questi composti possiede carattere covalente? (c) Impiegate le configurazioni elettroniche per spiegare perché i metalli dei gruppi 11 e 12 non formano questi tipi di nitruri.

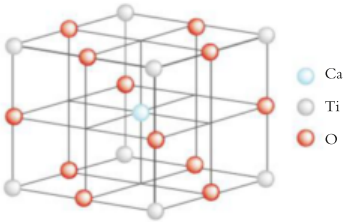
3.52 Sono state misurate la conduttività elettrica e quella termica degli elementi dei gruppi 11 e 12, oltre al manganese (vedi tabella in basso). Impiegate questi dati per rispondere ai seguenti quesiti: (a) La conduttività elettrica di un metallo è correlata alla capacità dei suoi elettroni di muoversi liberamente attraverso il reticolo. Si può dire la stessa cosa della conduttività termica? Giustificate la vostra risposta tracciando un grafico della conduttività termica in funzione di quella elettrica. (b) Spiegate perché le conduttività elettrica e termica dei metalli del gruppo 11 sono elevate, mentre quelle dei metalli del gruppo 12 sono basse. (c) Spiegate perché le conduttività elettrica e termica del manganese sono così basse.

Elemento	Conduttività elettrica/ $(MS \cdot m^{-1})$, a 273 K	Conduttività termica/ $(10^{-8}\,W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1})$, a 300 K
Mn	0,694	7,82
Cu	60,7	401
Ag	63,0	429
Au	45,2	317
Zn	0,169	116
Cd	1,47	96,8
Hg	1,06	8,34

3.53 Qual è la formula del superconduttore ad alta temperatura che presenta la cella elementare riportata qui sotto?



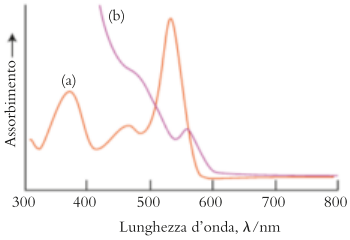
3.54 La cella elementare del minerale perovskite, che ha una struttura simile a quella di alcuni superconduttori ceramici, è riportata di seguito. Qual è la formula del minerale?



3.55 Il carburo di silicio solido reagisce con idrossido di sodio fuso e ossigeno gassoso ad alta temperatura per formare Na_2SiO_3, acqua gassosa e diossido di carbonio. Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione.

3.56 Il carburo di alluminio è considerato un carburo covalente. Tuttavia, reagisce con l'acqua allo stesso modo dei carburi ionici, per formare idrossido di alluminio solido e gas metano, CH_4. Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione.

3.57 Qui sotto vengono riportati due grafici di assorbimento. Uno è relativo alla soluzione di un colorante organico, l'altro a una sospensione di punti quantici. Assegnate il grafico alla corrispondente soluzione. Spiegate il vostro ragionamento.



3.58 Qual è la massa totale (a) degli elettroni, (b) dei protoni presenti in un blocco di $BaTiO_3$ ceramico di massa 12,0 kg?

3.59 L'ossido di zinco è un semiconduttore. La sua conduttività aumenta se riscaldato nel vuoto ma diminuisce se riscaldato in ossigeno. Giustificate questo comportamento.

I seguenti esercizi sono basati sulle informazioni contenute nell'Interludio che segue il Focus 3.

3.60 Fate un semplice schizzo che mostri come l'allontanamento dell'acqua favorisca la trasformazione degli alluminosilicati in ceramiche rigide.

3.61 Qual è il numero di ossidazione (a) del fosforo in $Li_7P_3S_{11}$, che forma elettroliti in alcune ceramiche, (b) del titanio in $BaTiO_3$?

3.62 Assumendo che il numero di ossidazione dell'alluminio sia +3 in entrambi i composti, qual è il numero di ossidazione del silicio (a) nell'argilla, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; (b) nella mica, $KMg_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$?

3.63 Indicate quali delle seguenti proprietà fisiche vi attendete siano diverse tra fase vetrosa e fase cristallina di una sostanza, e motivate le vostre scelte: (a) capacità di sfaldarsi lungo un piano; (b) rigidità; (c) punto di fusione netto; (d) trasparenza.

3.64 Scegliete il tipo di sostanza (metallo o ceramica) che vi attendete possieda il valore più elevato di ciascuna delle proprietà elencate, e motivate le vostre scelte: (a) duttilità; (b) fragilità; (c) resistenza all'ossidazione; (d) coefficiente di espansione termica (grado di espansione in seguito a riscaldamento).

3.65 Qual è il numero di ossidazione del silicio nell'anione che si forma incidendo il vetro con HF?

3.66 In un tipico procedimento di incisione del vetro, la superficie del vetro viene ricoperta con una maschera (rivestimento protettivo). La maschera viene poi rimossa dalle parti destinate a essere incise e su tali superfici si applica una pasta di fluorite e di acido solforico. In base ai dati reperibili in letteratura determinate la formula chimica della fluorite e illustrate le reazioni chimiche che si svolgono nel corso dell'incisione.

3.67 Quale inconveniente si verifica conservando i fluoruri metallici in bottiglie di vetro?

3.68 Le soluzioni delle basi forti conservate in recipienti di vetro reagiscono lentamente con essi. Formulate le equazioni chimiche bilanciate delle quattro possibili reazioni tra OH^- e SiO_2.

FOCUS 3 Esercizi integrati

3.69 La pirite, FeS_2, è la forma in cui la maggior parte dello zolfo si rinviene nel carbon fossile. Nella combustione del carbone l'ossigeno reagisce con la pirite formando ossido di ferro(III) e diossido di zolfo, che costituisce una delle principali fonti di inquinamento dell'aria e concorre consistentemente alla formazione delle piogge acide.

(a) Scrivete l'equazione bilanciata per la combustione di FeS_2 in aria con formazione di ossido di ferro(III) e diossido di zolfo.

(b) Calcolate la massa di Fe_2O_3 prodotta dalla reazione di 75,0 L di ossigeno a 2,33 atm a 150 °C con pirite in eccesso.

(c) Se il diossido di zolfo generato nella parte (b) si discioglie in acqua dando 5,00 L di soluzione, quale sarà la concentrazione molare di H_2SO_3 nella soluzione risultante?

(d) Quale massa di SO_2 si produce bruciando 1,00 tonnellata di carbone contenente il 5% in massa di pirite?

(e) Qual è il volume del gas SO_2 generato nella parte (d) a 1,00 atm e 25 °C?

(f) Un modo per rimuovere SO_2 dai gas di scarico è offerto dalla reazione $CaO(s) + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s)$. Nel provare questa reazione, si è preparata una miscela di diossido di zolfo e di azoto a 25 °C in un recipiente del volume di 500 mL a 1,09 atm. La miscela fu fatta passare su polvere calda di ossido di calcio, che rimuove il diossido di zolfo, e successivamente trasferita in un recipiente del volume di 150 mL, dove la pressione era 1,09 atm a 50 °C. (I) Qual era la pressione parziale di SO_2 nella miscela iniziale? (II) Quale massa di SO_2 era presente nella miscela iniziale?

(g) I parametri di van der Waals per SO_2 sono $a = 6{,}865$ $L^2 \cdot atm \cdot mol^{-1}$ e $b = 0{,}0568$ $L \cdot mol^{-1}$. Applicando la legge dei gas ideali e l'equazione di van der Waals calcolate la pressione di SO_2 a 27 °C e in un recipiente da 1,00 L per quantità variabili da 0,100 mol a 0,500 mol di SO_2 con incrementi di 0,100 mol.

(h) Calcolate la deviazione percentuale del valore ideale da quello calcolato con l'equazione di van der Waals in ciascun punto della parte (g).

(i) Nelle condizioni definite in (g), influiscono maggiormente sulla pressione di SO_2 le attrazioni o le repulsioni intermolecolari?

(j) Se si considerano ideali quei gas per i quali la pressione osservata differisce non più del 5% dal valore ideale, a quale pressione SO_2 diventa un gas «reale»?

3.70 Il nitrato di etilammonio, $CH_3CH_2NH_3NO_3$, è stato il primo liquido ionico a essere scoperto. Il suo punto di fusione, pari a 12 °C, venne indicato per la prima volta nel 1914 e da allora il composto è stato impiegato come solvente non inquinante per reazioni organiche e per facilitare l'avvolgimento proteico.

(a) Disegnate la struttura di Lewis per ciascuno ione presente nel nitrato di etilammonio e indicate la carica formale su ciascun atomo (nel catione, gli atomi di carbonio sono legati a N secondo la catena: C—C—N).
(b) Assegnate lo schema di ibidizzazione a ciascun atomo C e N.
(c) Il nitrato di etilammonio non può essere impiegato come solvente per alcune reazioni in quanto può ossidare alcuni composti. Quale ione è più probabile che funga da agente ossidante, il catione o l'anione? Spiegate la vostra risposta.
(d) Il nitrato di etilammonio può essere preparato mediante la reazione tra etilammina gassosa, $CH_3CH_2NH_2$ e acido nitrico. Scrivete l'equazione chimica per la reazione. Di che reazione si tratta?
(e) 2,00 L di etilammina a 0,960 atm e 23,2 °C sono stati fatti gorgogliare in 250 mL di $HNO_3(aq)$ 0,240 M e si sono ottenuti 4,10 g di nitrato di etilammonio. Quali sono la resa teorica e quella percentuale del sale?
(f) Suggerite sotto quali aspetti le forze che tengono uniti gli ioni del nitrato di etilammonio in fase solida differiscono da quelle che tengono insieme sali come il cloruro di sodio o il bromuro di sodio.
(g) Sono stati preparati dei sali bassofondenti con catione inorganico e anione organico. Spiegate l'andamento del punto di fusione osservato per la serie: acetato di sodio ($NaCH_3CO_2$), 324 °C; propanoato di sodio ($NaCH_3CH_2CO_2$), 285 °C; butanoato di sodio ($NaCH_3CH_2CH_2CO_2$), 76 °C e pentanoato di sodio ($NaCH_3CH_2CH_2CH_2CO_2$), 64 °C.

INTERLUDIO

Le ceramiche e i vetri

Molti dei materiali utilizzati dalle tecnologie più avanzate derivano dalla comune argilla. Per la maggior parte, le argille di impiego industriale sono costituite da ossidi di silicio, di alluminio e di magnesio. Il *caolino* contiene principalmente *caolinite*, un alluminosilicato di formula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, che può essere ottenuta in forma quasi del tutto esente dalle impurezze di ferro che fanno apparire rosso-brune molte argille, perciò si presenta bianca. Altre argille, invece, contengono gli ossidi di ferro che conferiscono alle tegole e ai vasi di terracotta il loro caratteristico colore.

L'aspetto di una scaglia di argilla ne riflette la struttura interna, che ricorda una pila disordinata di fogli di carta (Figura 1). Lamine di unità tetraedriche di silicato (Capitolo 3I) o di unità ottaedriche di ossidi di magnesio o di alluminio sono separate da strati di molecole di acqua che servono a congiungere gli strati all'interno della scaglia. Ogni scaglia di argilla è attorniata da un doppio strato di ioni che la separa dalle altre respingendone le cariche omologhe. È proprio questa repulsione che consente alle scaglie di scorrere le une sulle altre, conferendo all'argilla una certa flessibilità in risposta alle sollecitazioni e, di conseguenza, di essere modellata con facilità.

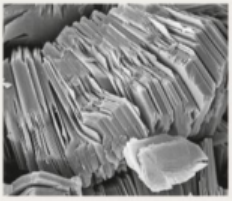


Figura 1 Questa micrografia mostra strati di particelle di argilla. Gli strati, avendo superfici con carica dello stesso segno, si respingono a vicenda e possono scorrere facilmente l'uno sull'altro rendendo l'argilla tenera e plasmabile. (© The Natural History Museum/Alamy.)

Cotta nel forno, l'argilla si trasforma nei materiali *ceramici* duri e robusti usati per fabbricare mattoni refrattari, tegole e recipienti, dato che l'acqua viene espulsa e tra le scaglie si stabiliscono forti legami chimici. Grandi quantitativi di argilla bianca, la stessa utilizzata per fabbricare le ceramiche come le porcellane, si impiegano per rivestire la carta (come in questa pagina), in modo da conferirle una superficie liscia e non assorbente. L'argilla è stata la prima sostanza a essere convertita in **ceramica**, un materiale inorganico indurito per riscaldamento a temperatura elevata. Oggi si realizzano ceramiche aventi specifiche proprietà, con un'ampia gamma di composti, spesso ossidi. Per esempio, la porcellana tenera «bone china», che è abbastanza resistente da essere impiegata per produrre vasellame sottile e leggero, è ottenuta dal caolino mescolato con cenere d'ossa come legante per rafforzare la ceramica.

Normalmente i materiali ceramici sono durissimi, insolubili in acqua e stabili nei confronti della corrosione e delle alte temperature: sono le caratteristiche che ne giustificano il valore tecnologico. Molte ceramiche sono tendenzialmente fragili, ma possono essere utilizzate a temperatura assai alta senza che cedano, resistendo inoltre alla deformazione. Le ceramiche sono spesso costituite dagli ossidi di elementi situati al confine tra i metalli e i non metalli, ma sono materiali ceramici anche alcuni ossidi dei metalli *d* e certi composti del boro e del silicio con carbonio e azoto. Per la maggior parte, le ceramiche si comportano da isolanti elettrici, però alcuni ossidi dei metalli del gruppo *d* come il titanato di bario, $BaTiO_3$, e l'ossido di zinco, ZnO, sono semiconduttori. Inoltre, alcuni dei più promettenti superconduttori ad alta temperatura sono ceramiche.

L'ossido di alluminio, Al_2O_3, è un ossido ceramico rinvenibile in differenti forme, ciascuna delle quali si rivela un importante materiale. In forma di allumina α è presente nella sostanza cristallina nota come *corindone*, molto dura e stabile; il corindone microcristallino impuro è il materiale abrasivo di colore nero-violaceo, noto come *smeriglio*. Il corindone costituisce circa l'80% delle ceramiche di produzione avanzata utilizzate nelle applicazioni della moderna tecnologia. Essendo caratterizzato da durezza, rigidità, conduttività termica, stabilità alle alte temperature e attitudine isolante dell'elettricità si rende idoneo a un'ampia varietà di applicazioni, non esclusa la fabbricazione dei substrati per i microchip. Il corindone si prepara da Al_2O_3 polverizzato e disperso in mezzo liquido. Si comprimono in uno stampo i granuli formati nella dispersione e li si sottopone a sinterizzazione. Si conoscono forme dell'ossido di alluminio a cristalli isolati, e gli zaffiri, che traggono la loro colorazione dalle impurezze di ferro e di titanio, sono prodotti per applicazioni speciali quali i microscopi acustici e le finestre resistenti al calore applicate ai missili a guida termica.

Il problema che pongono il corindone e la maggior parte delle altre ceramiche è come ovviare alla loro fragilità. Una strada alternativa, seguita con alcune ceramiche basate sul diossido di silicio, è data dal *processo sol-gel*, nel quale si scioglie in acqua un composto organico del silicio polimerizzandolo poi in una struttura reticolare. La formazione del gel comporta l'instaurazione di molti legami trasversali, che danno origine a una forte matrice rigida caratterizzata da un minor numero di crepe sottili, responsabili dell'avvio della frattura nelle ceramiche fragili. Allontanando il solvente a bassa pressione e ad alta temperatura si origina una schiuma sintetica solida, o *aerogel*, la cui densità è comparabile con quella dell'aria, e che risulta un buon isolante. Gli aerogel sono talvolta denominati «fumo ghiacciato» a causa della loro bassa densità e trasparenza. Vengono utilizzati per isolare i lucernari e sono stati impiegati anche per isolare il Mars Rover. Nonostante il loro aspetto fragile, gli aerogel sono materiali estremamente resistenti e possono sostenere pesi notevoli (Figura 2).



Figura 2 Un aerogel è una schiuma ceramica. La sua bassa densità e la sua scarsa conduttività termica, combinate con una resistenza elevata, lo rendono un materiale isolante ideale. La foto mostra un blocco di aerogel quasi trasparente che sostiene un grosso mattone. (NASA/JPL.)

(*segue*)

INTERLUDIO (*continua*)

La stabilità dei materiali ceramici alle alte temperature li rende utili per il rivestimento delle fornaci e ha aperto un fronte di ricerca relativo ai motori d'automobile in ceramica, che potrebbero sopportare il surriscaldamento. Attualmente un tipico motore d'automobile contiene circa 35 kg di materiali ceramici sotto forma di candele, di sensori della pressione e delle vibrazioni, di connessioni ai freni, di convertitori catalitici e di isolanti termici ed elettrici.

Un **vetro** è un solido ionico a struttura amorfa, simile a quella dei liquidi, in genere conseguita raffreddando repentinamente il materiale fuso in modo da impedire la formazione dei cristalli. Esso possiede una struttura reticolare basata su un ossido non metallico, solitamente la silice, SiO_2, fuso insieme con ossidi metallici agenti da «modificatori di reticolo», i quali alterano l'assetto dei legami nel solido. Il vetro è utilizzato fin dai tempi antichi e ha ricoperto un ruolo importante nello sviluppo della moderna architettura. I vetri, in genere, si frantumano in piccoli pezzi quando colpiti con forza sufficiente, perché i loro atomi formano un reticolo intricato e i legami non sono disposti secondo schemi ordinati. Tuttavia, alcuni vetri sono progettati in modo da avere eccezionale robustezza, flessibilità e resistenza ai graffi, e vengono per questo impiegati nei dispositivi con touchscreen come gli smartphone e i tablet (**Figura 3**); è stata anche sviluppata una variante di vetro dotata di proprietà antimicrobiche. Il prodotto commerciale noto come «Gorilla Glass» è un vetro che è stato rinforzato mediante l'immersione in un sale alcalino fuso. In questo processo, gli ioni sodio sono sostituiti da ioni potassio; quando il vetro si raffredda, gli ioni potassio vengono compressi e di conseguenza induriscono e rinforzano il materiale.

Per fabbricare il vetro, la silice, sotto forma di sabbia, viene riscaldata a circa 1600 °C. Alla silice si aggiungono gli ossidi metallici, come MO (dove M è un catione metallico, come Na^+, Pb^{2+}, o Zn^{2+}); mentre la miscela fonde, si scindono molti dei legami Si—O e la struttura ordinata dei singoli cristalli viene persa. Quando il fuso si raffredda, i legami Si—O si ricostituiscono, ma non riescono a formare un reticolo cristallino perché alcuni degli atomi Si legano gli ioni O^{2-} dell'ossido metallico dando gruppi —Si—O—M^{n+} al posto di alcuni dei legami —Si—O—Si— presenti nella silice pura. A seguito del forte carattere covalente del legame Si—O, nel vetro si conserva l'ordine a corto raggio, mentre l'ordine a lungo raggio viene meno. I vetri al silicato sono generalmente trasparenti e durevoli; li si può modellare in lamine o soffiare in bottiglie, oppure si può dar loro la forma desiderata.

Quasi il 90% di tutto il vetro prodotto vede la combinazione con la silice degli ossidi di calcio e di sodio, a formare il cosiddetto *vetro alla calce-soda*. Questo tipo di vetro, in uso per le finestre e per le bottiglie, contiene circa il 12% di Na_2O preparato per riscaldamento del carbonato di sodio (la soda) e il 12% di CaO (la calce viva). Riducendo le proporzioni della soda e della calce e aggiungendo il 16% di B_2O_3, si ottiene un *vetro al borosilicato*, per esempio il pirex. Dato che non si dilatano a caldo, i vetri al borosilicato resistono alle brusche variazioni di temperatura e sono adoperati per gli utensili da forno e per la vetreria da laboratorio.

Riflessione Perché i vetri al borosilicato non si dilatano, quando vengono riscaldati?

Poiché il vetro non presenta al suo interno regioni cristalline, la luce non viene diffratta dai minuscoli cristalli che rendono opachi alcuni minerali, ma passa invece inalterata come avviene con l'acqua. In genere i vetri al silicato sono fragili, duri e otticamente trasparenti. Tali proprietà li rendono idonei alla realizzazione di fibre ottiche. Le fibre ottiche si fabbricano traendo una fibra sottile da una bacchetta di vetro otticamente puro riscaldata fino a renderla morbida. La fibra viene poi rivestita con materiale plastico (**Figura 4**). Per la trasmissione delle informazioni è importante però che non vi siano perdite di luce dai bordi delle fibre. In genere in una fibra ottica si realizza un gradiente di concentrazione dall'interno verso l'esterno in modo da agevolare la trasmissione della luce lungo l'asse della fibra ma non in direzione radiale. Le fibre ottiche permettono una trasmissione delle informazioni molto più veloce rispetto ai cavi tradizionali e sono componenti importanti nei network a banda larga usati per le telecomunicazioni.

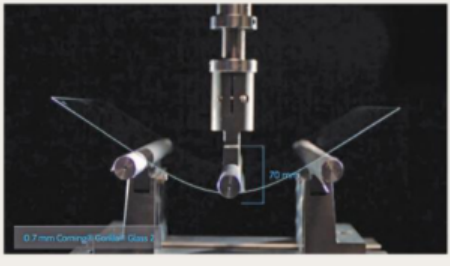


Figura 3 Un foglio di vetro dello spessore di 0,7 mm, impiegato per i dispositivi touchscreen, viene sottoposto a un test di flessibilità. (Per gentile concessione di Corning Incorporated.)

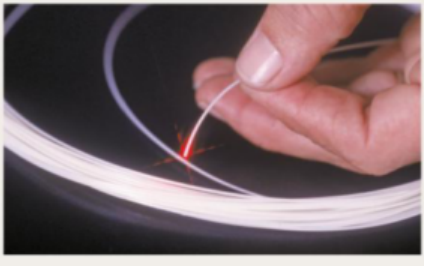
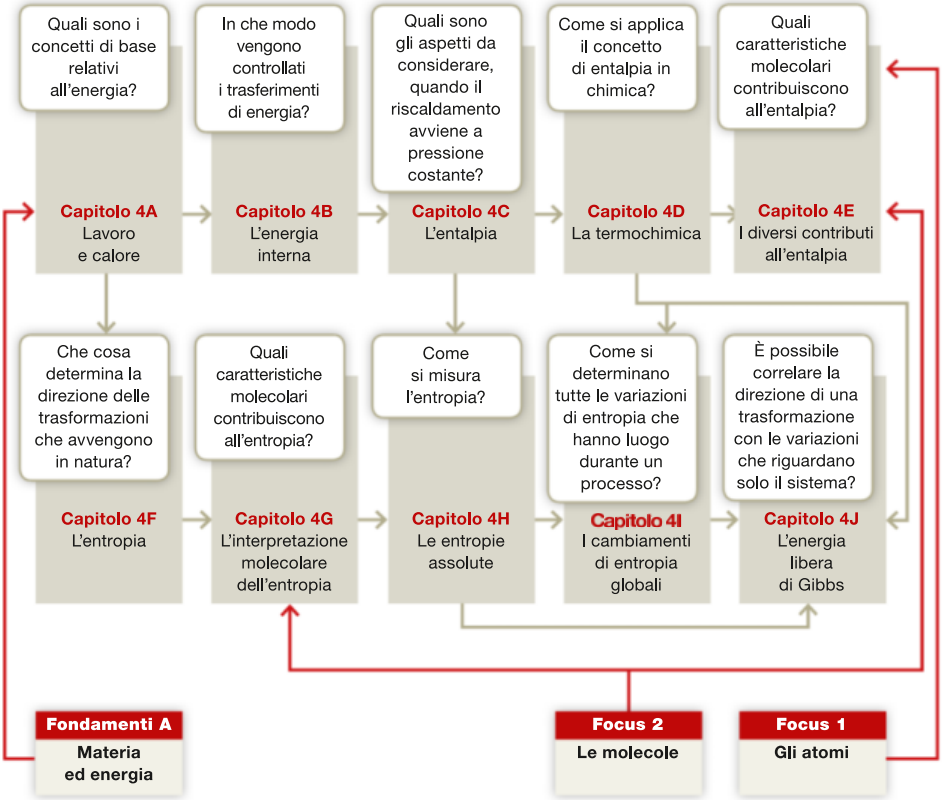


Figura 4 Le fibre di vetro come questa, del diametro paragonabile a quello di un capello, sono usate nelle reti di comunicazione quando occorre trasmettere una grande quantità di informazioni. (David R. Frazier/ Science Source.)

FOCUS 4

La termodinamica



L'energia è il cuore della chimica. Nessuna reazione può realizzarsi senza che sia coinvolta energia, in una forma o nell'altra, e quasi tutte le proprietà fisiche della materia possono essere ricondotte all'energia delle interazioni tra atomi e molecole, o all'energia esistente al loro interno. Fenomeni quotidiani quali calore e lavoro sono manifestazioni dell'energia. Lo studio delle trasformazioni dell'energia e, specificamente, del loro ruolo in chimica è il campo della termodinamica, che è l'oggetto di questo Focus.

Che cos'è l'energia? Il Capitolo 4A risponde a questa domanda esaminando i ruoli di lavoro e calore nel modificare la quantità di energia di una regione dello spazio ed enunciando la **prima legge della termodinamica**. La termodinamica distingue il sistema, essenzialmente la regione di interesse, dall'ambiente, il resto del mondo. Usa quindi le osservazioni compiute sull'ambiente per controllare le variazioni in quella che viene definita, per l'esattezza, l'«energia interna» del sistema. L'energia interna viene analizzata più in dettaglio nel Capitolo

4B, dove vedremo che essa di comporta come le riserve di una banca, con transazioni che avvengono o in forma di lavoro, o in forma di calore. Un punto importante evidenziato da questo capitolo è il fatto che, sebbene la termodinamica sia svincolata da qualsiasi modello relativo alla struttura della materia (come il modello atomico, e così via), la sua comprensione viene enormemente arricchita qualora se ne ricerchino le spiegazioni in termini di comportamento atomico.

La termodinamica, essendo una scienza esatta, prende in considerazione tutte le variazioni di energia che accompagnano un processo. Una di tali variazioni, che potrebbe sfuggire alla nostra attenzione, è il lavoro fatto quando una reazione genera (o consuma) un gas e tale gas, per espandersi, deve respingere l'atmosfera. Questo contributo quasi invisibile alla variazione di energia di un sistema viene preso automaticamente in considerazione attraverso una proprietà chiamata «entalpia», che viene descritta nel Capitolo 4C. Questa proprietà è talmente importante che ricorre costantemente in chimica, e in particolar modo – come mostriamo nel Capitolo 4D – in **termochimica**, lo studio degli scambi di calore che accompagnano le reazioni chimiche. Nel Capitolo 4E vengono descritti i fattori che contribuiscono all'entalpia di un sistema, attraverso l'esame dei processi che avvengono negli atomi e nelle molecole.

Alcuni fenomeni avvengono spontaneamente, altri no. Per esempio, il progressivo degrado di un edificio è un evento naturale: invece, la sua costruzione richiede lavoro. L'acqua scorre spontaneamente verso il basso, mentre deve essere pompata verso l'alto. Chiunque rifletta sul corso degli eventi potrebbe chiedersi che cosa determina la direzione *naturale* dei cambiamenti. Che cosa spinge «in avanti» il mondo? Il Capitolo 4F spiega che una singola grandezza fisica, detta «entropia», associata alla **seconda legge della termodinamica**, fornisce una risposta elegante e quantitativa a tutte queste domande. Benché l'entropia sia un concetto termodinamico, nel senso che è una proprietà della materia macroscopica, il Capitolo 4G mostra che essa ha anche una interpretazione molto logica in chiave molecolare e il Capitolo 4H spiega che a qualsiasi sostanza è possibile attribuire un valore di entropia assoluta facendo appello alla **terza legge della termodinamica**.

Come chiarito nel Capitolo 4I, è necessario prendere in considerazione anche le variazioni di entropia nell'ambiente di un sistema: i chimici hanno ideato una maniera ingegnosa di farlo, discussa nel Capitolo 4J, che introduce il concetto importantissimo di energia libera di Gibbs.

CAPITOLO **4A**

Lavoro e calore

Quali sono i concetti di base relativi all'energia?

In che modo vengono controllati i trasferimenti di energia?

Capitolo 4A Lavoro e calore → **Capitolo 4B** L'energia interna

La **termodinamica** è lo studio della trasformazione dell'energia da una forma all'altra. Due concetti fondamentali della termodinamica sono il *calore* e il *lavoro*. Un tempo si riteneva che il calore fosse una sorta di fluido, al quale si dava il nome di *calorico*, qualche cosa che fluirebbe, appunto, dai corpi caldi a quelli freddi. L'ingegnere francese Sadi Carnot (Figura 4A.1), che contribuì a gettare le fondamenta della termodinamica, credeva che il lavoro scaturisse dal flusso del calorico, come il moto di una ruota idraulica compie lavoro per effetto dello scorrere dell'acqua. Alcune delle sue conclusioni sopravvivono tuttora, ma ormai sappiamo che quella del calorico era una leggenda. Circa 25 anni dopo che Carnot ebbe proposto le proprie idee, nella prima parte del diciannovesimo secolo, il fisico inglese James Joule (Figura 4A.2) dimostrò che il calore e il lavoro sono semplicemente due modi in cui l'energia può essere trasferita.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La termodinamica spiega gran parte di ciò che accade in chimica. Il suo concetto centrale è l'energia, e per capire come l'energia di un sistema può essere variata dobbiamo comprendere i concetti di lavoro e calore.

Che cosa dobbiamo già sapere? Si presuppone la conoscenza del concetto di energia (*Fondamenti* A), della stechiometria (*Fondamenti* L) e della legge del gas ideale (Capitolo 3B).

4A.1 I sistemi e l'ambiente

Per poter tenere i conti delle variazioni dell'energia usiamo suddividere il mondo in due porzioni. La regione che ci interessa, per esempio un pallone pieno di gas, una miscela di reazione o una fibra muscolare, si chiama **sistema** (Figura 4A.3). Tutto il resto, per esempio il bagno nel quale può trovarsi immersa la miscela di reazione, è detto **ambiente**. È nell'ambiente che noi compiamo le nostre osservazioni relative all'energia che penetra nel sistema o ne emerge. Nel loro insieme, sistema e ambiente costituiscono l'**universo**, anche se spesso l'unica porzione dell'universo effettivo sulla quale influisce un certo processo sarà costituita da un pallone, da un campione e da un termostato; in tali casi, che comprendono la maggior parte dei processi trattati in questo libro, dobbiamo prendere atto solo dei cambiamenti che interessano il campione e l'ambiente immediatamente circostante.



Figura 4A.1 Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832). (Boyer/Roger Viollet/Getty Images.)



Figura 4A.2 James Prescott Joule (1818-1889). (© Corbis.)

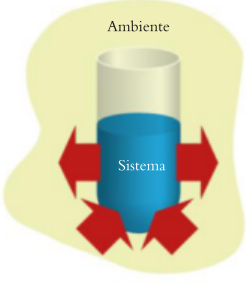


Figura 4A.3 Il sistema è il campione o il sistema reagente che ci interessa; tutto ciò che ne sta fuori costituisce l'ambiente. L'insieme del sistema e dell'ambiente viene detto talvolta universo.

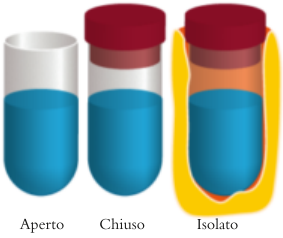


Figura 4A.4 Ogni sistema è classificabile in base alla sua interazione con l'ambiente. Un sistema aperto è in grado di scambiare materia ed energia con il proprio ambiente. Un sistema chiuso può scambiare esclusivamente energia. Un sistema isolato non ha alcuna possibilità di scambio, né di materia né di energia.

Esistono tre tipi di sistema (Figura 4A.4):

- un **sistema aperto** è in grado di scambiare con l'ambiente sia materia sia energia;
- un **sistema chiuso** contiene una quantità determinata e costante di materia, però può scambiare energia con l'ambiente;
- un **sistema isolato** non scambia né materia né energia con l'ambiente.

Esempi di sistemi aperti sono i motori d'automobile e gli organismi umani. Un esempio di sistema chiuso è rappresentato dal tampone refrigerante che usano gli atleti per trattare le contusioni. Un sistema isolato può essere immaginato sigillato entro pareti rigide e termicamente isolate. Una bevanda calda tenuta dentro un thermos è una buona approssimazione di un sistema isolato.

In termodinamica l'universo è costituito dal sistema e dal suo ambiente. Un sistema aperto può scambiare con l'ambiente sia materia sia energia; un sistema chiuso solamente energia; un sistema isolato né l'una né l'altra.

4A.2 Il lavoro

La grandezza che sta a fondamento della termodinamica è il **lavoro**, ossia il moto effettuato contro una forza opponente (*Fondamenti* A). Tutte le forme di lavoro possono essere ricondotte al lavoro che si compie quando si solleva un oggetto contro la forza di gravità. La reazione chimica che si svolge dentro una batteria compie lavoro sospingendo la corrente elettrica lungo un circuito: la corrente può servire a sollevare un peso se il circuito comprende un motore elettrico. Il gas racchiuso all'interno di un cilindro, poniamo la miscela calda dentro un cilindro di motore a scoppio, compie lavoro nel respingere il pistone, e quest'ultimo può essere collegato a una puleggia che solleva un peso.

Il lavoro necessario per muovere un oggetto di una certa distanza contro una forza resistente si calcola moltiplicando la forza per lo spostamento:

$$\text{lavoro} = \text{forza opponente} \times \text{spostamento} \qquad (1)$$

Come si è rilevato e illustrato nei *Fondamenti* A, l'unità di misura nella quale si riporta il lavoro è il *joule*, J, con $1\ \text{J} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. Questa unità si accorda con l'Equazione 1 perché la forza si misura in newton ($1\ \text{N} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), per cui le unità del prodotto forza × distanza sono $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2} \times \text{m} = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$, ossia J.

L'**energia** è la capacità di un sistema di compiere lavoro (e in ultimo di sollevare un peso). Se un sistema è in grado di compiere molto lavoro, si dice che possiede molta energia. Un gas caldo compresso può compiere più lavoro dello stesso gas già espanso e raffreddato, diciamo quindi che il gas possiede inizialmente più energia. Una molla compressa può compiere più lavoro di una molla distesa, diciamo quindi che possiede più energia. Quando un sistema compie lavoro sull'ambiente, la sua capacità di compiere lavoro diminuisce, per cui diciamo che la sua energia si riduce. Se compiamo lavoro *sul* sistema, per esempio se comprimiamo una molla, ne aumentiamo la capacità di compiere lavoro per cui diciamo che la sua energia è aumentata.

Nell'ambito della termodinamica le risorse totali di energia di un sistema prendono il nome di **energia interna**, U. Non siamo in grado di misurare il valore assoluto dell'energia interna di un sistema, perché esso comprende l'energia di tutti gli atomi, dei loro elettroni e dei componenti dei loro nuclei. Il meglio che riusciamo a fare è misurare le *variazioni* dell'energia interna. Per esempio, se un sistema effettua 15 J di lavoro (e non avvengono altre trasformazioni), vorrà dire che ha utilizzato una parte delle sue risorse energetiche, e diciamo che la sua energia interna è diminuita di 15 J, scrivendo $\Delta U = -15$ J. In termodinamica il simbolo ΔX denota una differenza tra valori di una grandezza:

$$\Delta X = X_{\text{finale}} - X_{\text{iniziale}} \qquad (2)$$

Un valore *negativo* di ΔX, come in $\Delta U = -15$ J, significa che il valore di X è diminuito nel corso della trasformazione.

È utile sapere che... fatta eccezione per alcuni casi particolari che specificheremo, il segno di ΔU (e di altri ΔX) è sempre esplicitato, anche se è positivo. Così, se l'energia interna aumenta di 15 J durante un cambiamento, scriveremo $\Delta U = +15$ J, non semplicemente $\Delta U = 15$ J.

Useremo il simbolo w per denotare l'energia trasferita al sistema compiendo lavoro su di esso, perciò, *posto che non abbia contemporaneamente luogo alcun altro genere di trasferimento dell'energia*, scriviamo $\Delta U = w$. Se si trasferisce energia *al* sistema sotto forma di lavoro, l'energia interna del sistema aumenta e w è positivo; se l'energia *abbandona* il sistema in forma di lavoro, l'energia interna del sistema diminuisce, e w è negativo. Per esempio, se un sistema compie 40 J di lavoro, $w = -40$ J e $\Delta U = -40$ J.

Il lavoro è una forma di trasferimento dell'energia a un sistema mediante un processo che equivalga a sollevare o ad abbassare un peso. Se il lavoro si compie sul sistema, w è positivo; se il lavoro è compiuto dal sistema, w è negativo. L'energia interna di un sistema varia durante il compimento di lavoro: in assenza di altre trasformazioni $\Delta U = w$.

4A.3 Il lavoro di espansione

Un sistema può effettuare due tipi di lavoro. Il primo tipo è il **lavoro espansivo** (o **lavoro di espansione**), cioè il lavoro che scaturisce da una variazione di volume del sistema. Per fare un esempio, un gas che si dilati dentro un cilindro dotato di stantuffo respinge l'atmosfera, quindi compie lavoro di espansione. Il secondo tipo di lavoro è il **lavoro non espansivo**, che non comporta variazioni di volume. Per esempio, una reazione chimica può compiere lavoro non espansivo facendo fluire una corrente elettrica, e il nostro organismo può compierlo muovendosi nello spazio. La Tabella 4A.1 elenca alcuni tipi di lavoro effettuabile da un sistema.

L'esempio più semplice di lavoro di espansione è quello effettuato da un gas che si dilati dentro un cilindro dotato di stantuffo. La pressione che dall'esterno insiste sulla faccia esterna dello stantuffo individua la forza che si oppone all'espansione. Supporremo che la pressione esterna rimanga costante, come quando il pistone subisce l'effetto dell'atmosfera (Figura 4A.5). Il nostro obiettivo sarà determinare un'espressione che descriva il lavoro effettuato quando il sistema si espande del volume ΔV e la pressione esterna è pari a P_{ex}.

Tabella 4A.1
Tipi di lavoro

Tipo di lavoro	w	Commento	Unità*
Espansione	$-P_{ex}\Delta V$	P_{ex} è la pressione esterna ΔV la variazione di volume	Pa m^3
Estensione	$f\Delta l$	f è la tensione Δl la variazione di lunghezza	N m
Sollevamento di un peso	$mg\Delta h$	m è la massa g è l'accelerazione di gravità Δh è la variazione di altezza	kg $m \cdot s^{-2}$ m
Elettrico	$V\Delta Q$	V è il potenziale elettrico ΔQ la variazione di carica	V C
	$Q\Delta V$	Q è la carica ΔV la differenza di potenziale	C V
Espansione della superficie	$\gamma\Delta A$	γ è la tensione superficiale ΔA la variazione di area	$N \cdot m^{-1}$ m^2

*Per il lavoro in joule (J). Si noti che $1\ N \cdot m = 1$ J e $1\ V \cdot C = 1$ J.

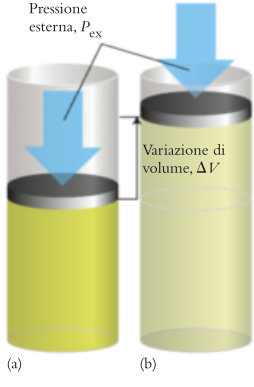


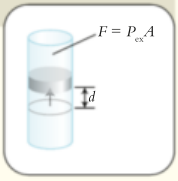
Figura 4A.5 Espandendosi contro una pressione esterna un sistema compie lavoro. (a) Un gas dentro un cilindro equipaggiato di pistone scorrevole, ma tenuto fermo. (b) Il pistone può scorrere e (posto che la pressione del gas sia maggiore di quella esterna, P_{ex}) il gas si espande e agisce contro la pressione P_{ex}. Il lavoro effettuato è proporzionale a P_{ex} e alla variazione del volume, ΔV, subita dal sistema.

COME SI FA?

Per ricavare un'espressione del lavoro, occorre conoscere la forza che si oppone all'espansione. Dato che la pressione è il rapporto tra la forza e l'area sulla quale essa agisce: $P = F/A$ (Capitolo 3A), che può essere riarrangiato in $F = PA$, allora la forza che si oppone all'espansione è il prodotto della pressione agente sul pistone dall'esterno, P_{ex}, e l'area di questo, A: $F = P_{ex}A$. Il lavoro compiuto dal pistone per scorrere della distanza d sarà quindi

Da lavoro = forza × distanza,

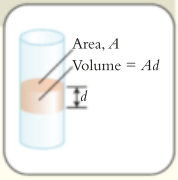
$$\text{Lavoro} = P_{ex}A \times d$$



Il prodotto dell'area per lo scorrimento del pistone è uguale alla variazione di volume (ΔV) subita dal campione:

Da volume = area × altezza,

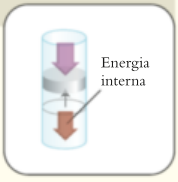
$$A \times d = \Delta V$$



Dunque il lavoro effettuato dal gas che si espande è $P_{ex}\Delta V$. A questo punto facciamo in modo che i segni concordino con la nostra convenzione. Quando si espande, il sistema perde energia sotto forma di lavoro, quindi, se ΔV è positiva (espansione), w sarà negativo, e si potrà scrivere

Dalla convenzione sui segni

$$w = -P_{ex}\Delta V$$



Abbiamo dedotto che il lavoro compiuto quando un sistema si espande in misura di ΔV contro una pressione esterna costante P_{ex} è dato da

$$w = -P_{ex}\Delta V \qquad (3)$$

e tale espressione vale per qualsiasi sistema. È certo più facile immaginare un gas, ma l'espressione si applica anche ai liquidi e ai solidi. L'Equazione 3, però, vale *solo quando la pressione esterna è costante* per tutta la durata dell'espansione.

Che cosa ci dice questa equazione? Quando il sistema si espande, ΔV è positivo. Di conseguenza, il segno meno nell'equazione 3 ci dice che l'energia interna del sistema diminuisce perché parte dell'energia viene persa come lavoro nel corso dell'espansione. Il fattore P_{ex} ci dice che il sistema deve compiere più lavoro quando la pressione esterna (responsabile della forza che si oppone) è elevata. Il fattore ΔV dice che, per una data pressione esterna, si compie più lavoro quando il sistema si espande in misura maggiore rispetto a quando si espande di poco.

In unità SI la pressione esterna si esprime in pascal (1 Pa = 1 kg·m^{-1}·s^{-2}, Capitolo 3A) e la variazione di volume in metri cubi (m^3). Pertanto, le unità SI del lavoro si ricavano dal prodotto di 1 Pa per 1 m^3:

$$1\ \text{Pa·m}^3 = 1\ \overbrace{\text{kg·m}^{-1}\text{·s}^{-2}}^{\text{Pa}} \times \text{m}^3 = 1\ \overbrace{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}^{\text{J}} = 1\ \text{J}$$

In definitiva, operando in pascal e in metri cubi, si ottiene il lavoro in joule, come ci si dovrebbe attendere per una variazione di energia del sistema. Tuttavia, spesso è più conveniente esprimere la pressione in atmosfere e il volume in litri; in tal caso occorrerebbe convertire il risultato (litri-atmosfere) in joule. Il fattore di conversione si ottiene sapendo che 1 L $= 10^{-3}$ m^3 e 1 atm $=$ 101 325 Pa (esattamente), quindi

$$1\ \text{L·atm} = \overbrace{10^{-3}\text{m}^3}^{1\ \text{L}} \times \overbrace{101\ 325\ \text{Pa}}^{1\ \text{atm}} = 101{,}325\ \overbrace{\text{Pa·m}^3}^{\text{J}} = 101{,}325\ \text{J (esattamente)}$$

C'è un ultimo aspetto da notare. Se la pressione esterna fosse zero ($P_{ex} = 0$, il vuoto), seguirebbe dall'Equazione 3 che $w = 0$; *un sistema non compie alcun lavoro quando si espande nel vuoto*, perché non incontra alcuna forza che vi si oppone. Se nulla resiste all'espansione, il lavoro non sussiste. L'espansione contro pressione nulla si dice **espansione libera**.

ESEMPIO 4A.1 **Il calcolo del lavoro effettuato all'atto dell'espansione di un gas**

Nel motore a combustione interna di un'automobile, il gas caldo compresso si espande contro un pistone, producendo la rotazione dell'albero di trasmissione che muove il veicolo lungo la strada. State studiando le prestazioni del motore e dovete stabilire quanto lavoro può compiere il pistone a ciascuna corsa. Supponiamo che un gas si espanda di 500 mL (0,500 L) contro una pressione di 1,20 atm e che nel frattempo il sistema non scambi calore con l'ambiente. (a) Quanto lavoro sarà stato compiuto durante l'espansione? (b) Qual è la variazione di energia interna del sistema?

PREVISIONE Poiché il lavoro è compiuto dal sistema, ci si aspetta che w e di conseguenza ΔU abbiano segno negativo a significare che l'energia viene ceduta dal sistema.

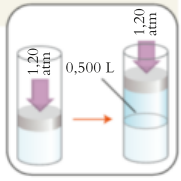
STRATEGIA Si applica l'Equazione 3 per calcolare il lavoro e poi si convertono i litri-atmosfere in joule.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'unica energia scambiata con l'ambiente sia il lavoro di espansione.

RISOLUZIONE

Da $w = -P_{ex}\Delta V$,

$$w = -(1{,}20\ \text{atm}) \times (0{,}500\ \text{L}) = -0{,}600\ \text{L·atm}$$

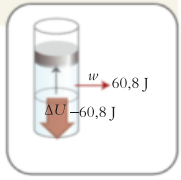


Si converte in joule applicando 1 L·atm $= 101{,}325$ J.

$$w = -(0{,}600\ \text{L·atm}) \times \frac{101{,}325\ \text{J}}{1\ \text{L·atm}} = -60{,}8\ \text{J}$$

(b) Poiché non vi è trasferimento di energia sotto forma di calore, $w = \Delta U$.

$$\Delta U = -60{,}8\ \text{J}$$



CONCLUSIONE Il segno meno (come previsto) in $w = -60{,}8$ J significa che l'energia interna diminuisce di 60,8 J mentre il gas si espande, e che il sistema compie sull'ambiente 60,8 kJ di lavoro (e che non vi sono altre trasformazioni).

Autoesame 4A.1A Nel congelare, l'acqua si espande. Quanto lavoro compiono 100 g di acqua congelando a 0 °C e rompendo una condotta metallica soggetta alla pressione esterna di 1070 atm? Le densità dell'acqua e del ghiaccio a 0 °C sono, rispettivamente, 1,00 g·cm^{-3} e 0,92 g·cm^{-3}.

[*Risposta*: $w = -0{,}86$ kJ]

Autoesame 4A.1B Nei quattro cilindri di un motore d'automobile il gas si espande complessivamente da 0,22 L a 2,2 L nel corso del ciclo di accensione. Supponendo che la pressione del gas sia mantenuta costante e pari a 9,60 atm, quanto lavoro può compiere il motore in un ciclo?

Esercizi correlati 4A.3, 4A.4

Per calcolare il lavoro compiuto da un gas che si espande contro una pressione esterna *che varia* dobbiamo specificare esattamente come cambia la pressione nel corso dell'espansione.

Per prima cosa, però, è necessario chiarire il significato del termine «reversibile». Nel linguaggio quotidiano, un processo reversibile è quello che può svolgersi nei due sensi, ma in campo scientifico questo uso viene affinato: in termodinamica un **processo reversibile** è quello che può essere invertito da una *variazione infinitamente piccola* di una variabile (una variazione «infinitesima»). Per esempio, se la pressione esterna uguaglia esattamente quella del gas racchiuso nel sistema, il pistone non sarà in grado di muoversi né in un senso né nell'altro. Se si aumenta la pressione esterna in misura infinitesima il pistone rientrerà, mentre, se si diminuisce la pressione esterna di un infinitesimo, il pistone dovrà fuoriuscire. L'espansione contro una pressione esterna che differisca da quella interna in misura finita (misurabile) configura un processo irreversibile, nel senso che un cambiamento infinitesimo della pressione esterna non è capace di invertire il verso di scorrimento del pistone. Se, per esempio, in un certo momento dell'espansione la pressione del sistema vale 2,0 atm, mentre quella esterna è di 1,0 atm, un cambiamento infinitesimo della pressione esterna non potrà mutare l'espansione in compressione. I processi reversibili hanno grandissima importanza in termodinamica, perché, come vedremo, il lavoro che un sistema può compiere è massimo se il processo è reversibile.

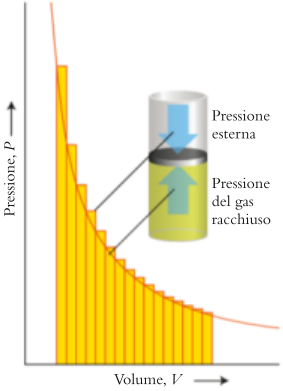


Figura 4A.6 Quando un gas si espande reversibilmente la pressione esterna viene compensata da quella del gas ad ogni stadio dell'espansione. Questa modalità (quando gli stadi corrispondenti all'aumento del volume sono tutti infinitesimi) realizza il lavoro massimo.

Riflessione In che modo una batteria potrebbe erogare corrente reversibilmente?

La trasformazione reversibile più semplice da considerare è l'espansione reversibile isoterma (a temperatura costante) di un gas ideale. Possiamo mantenere la stessa temperatura facendo sì che il sistema rimanga in contatto durante l'intera espansione con un termostato ad acqua a temperatura costante. Nell'espansione isoterma la pressione del gas diminuisce (secondo la legge di Boyle, Capitolo 3B), quindi, per assicurare che l'espansione sia reversibile, occorre ridurre gradualmente la pressione esterna in sincronia con la variazione del volume in modo che in ogni stadio la pressione esterna sia uguale alla pressione del gas (**Figura 4A.6**). Il calcolo del lavoro richiede che si tenga conto della graduale riduzione della pressione esterna e, di conseguenza, del variare della forza opponente.

COME SI FA?

Per calcolare il lavoro corrispondente nell'espansione isoterma reversibile di un gas, considerate tale espansione come se avvenisse in una serie di stadi infinitesimali, ciascuno a una pressione leggermente inferiore a quello precedente. Il punto di partenza è quindi l'Equazione 3 riformulata per una variazione infinitesima del volume, $\mathrm{d}V$:

$$\mathrm{d}w = -P_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}V$$

Dato che la pressione esterna si mantiene uguale a quella del gas, P, in ogni istante dell'espansione reversibile, possiamo scrivere $P_{\mathrm{ex}} = P$ e l'espressione precedente diviene

$$\mathrm{d}w = -P\mathrm{d}V$$

In ogni istante dell'espansione la pressione è correlata con il volume dalla legge del gas ideale, $PV = nRT$, perciò si potrà sostituire P con nRT/V:

$$\mathrm{d}w = -\frac{\overbrace{nRT}^{P}}{V}\mathrm{d}V$$

Il lavoro totale coincide con la somma (l'integrale) di tutti i contributi infinitesimi che accompagnano le variazioni del volume dal valore iniziale V_1 a quello finale V_2. In altre parole dobbiamo integrare $\mathrm{d}w$ dal volume iniziale a quello finale con nRT costante (in quanto la trasformazione è isoterma e vi è una quantità definita di gas).

Da $w = \int \mathrm{d}w$, con nRT = costante,

$$w = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Nello stadio finale utilizziamo l'integrale standard

$$\int\frac{\mathrm{d}x}{x} = \ln x + \text{costante}$$

e poi $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$.

Abbiamo constatato che il lavoro dell'espansione isoterma reversibile di un gas ideale dal volume V_1 a quello finale V_2 è

$$w = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (4)$$

dove n è la quantità di molecole di gas (in moli) nel sistema e T la temperatura (assoluta). Un risultato importante che si ricava da questo calcolo è che l'integrale definito di una funzione tra due estremi è uguale all'area sottostante il grafico della funzione, compresa tra tali due estremi. In questo caso, l'entità del lavoro fatto è pari all'area sottesa dal grafico di nRT/V in funzione di V tra il volume iniziale e quello finale (**Figura 4A.7**).

Che cosa ci dice questa equazione? Per una data coppia di volumi iniziale e finale, il lavoro è tanto maggiore quanto più la temperatura è elevata. Per un dato volume e una data quantità di molecole, una temperatura elevata comporta una pressione elevata, per cui l'espansione avviene contro una forza opponente maggiore e quindi si compie più lavoro. Un lavoro maggiore si compie anche se il volume finale è molto più grande di quello iniziale.

Se si aumentasse di un infinitesimo la pressione esterna in uno stadio qualsiasi dell'espansione, il pistone si sposterebbe verso l'interno e non verso l'esterno. Ne consegue che il lavoro compiuto nel corso dell'espansione reversibile del gas è il massimo lavoro di espansione possibile. Si tratta di un aspetto generale molto importante:

Il massimo lavoro ottenibile è quello compiuto in un processo che avviene reversibilmente.

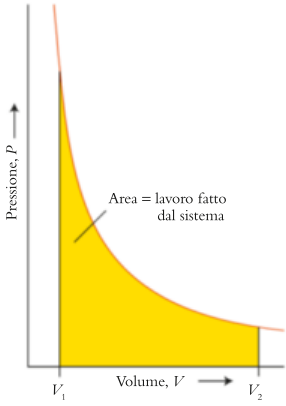


Figura 4A.7 Il lavoro effettuato da un gas ideale è uguale all'area sottostante la curva del grafico pressione esterna/volume (in questo caso per l'espansione isoterma).

ESEMPIO 4A.2 **Il calcolo del lavoro effettuato all'atto dell'espansione isoterma**

Un ingegnere sta studiando dei motori a pistone e vuole determinare la differenza tra il massimo lavoro ottenibile da un sistema e quello che si ottiene durante l'espansione contro una pressione opponente costante. Un pistone confina 0,100 mol Ar(g) in un volume di 1,00 L a 25 °C. Si eseguono due esperimenti. (a) Si lascia espandere il gas di ulteriori 1,00 L contro una pressione costante di 1,00 atm. (b) Si lascia espandere il gas reversibilmente e isotermicamente fino allo stesso volume finale. Quale processo compie più lavoro?

PREVISIONE A condizione che lo stato iniziale e quello finale siano uguali, una trasformazione eseguita reversibilmente compie sempre più lavoro di una eseguita in condizioni di irreversibilità, per cui ci si aspetta che il secondo processo generi più lavoro e quindi comporti un w più negativo (dal momento che il sistema perde più energia).

STRATEGIA Per l'espansione contro una pressione esterna costante si applica l'Equazione 3, mentre per l'espansione isoterma reversibile si applica l'Equazione 4.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che il gas sia ideale e che sia immerso in un bagno d'acqua al fine di mantenere la temperatura costante.

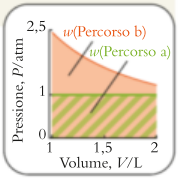
RISOLUZIONE

(a) Processo irreversibile: dall'Equazione 3, $w = -P_{ex}\Delta V$, e poi convertendo in joule,

$$w = -(1{,}00\ \text{atm}) \times (1{,}00\ \text{L}) = -1{,}00 \times 1{,}00\ \text{L·atm} \times \frac{101{,}325\ \text{J}}{1\ \text{L·atm}} = -101\ \text{J}$$

(b) Processo reversibile, dall'Equazione 4, $w = -nRT\ln(V_2/V_1)$,

$$w = -\overbrace{(0{,}100\ \text{mol})}^{n} \times \overbrace{(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})}^{R} \times \overbrace{(298\ \text{K})}^{T} \times \ln \overbrace{\frac{2{,}00\ \text{L}}{1{,}00\ \text{L}}}^{V_2/V_1} = -172\ \text{J}$$



CONCLUSIONE Come previsto, il gas compie più lavoro nella trasformazione reversibile.

Autoesame 4A.2A Un cilindro del volume di 2,00 L contiene 0,100 mol He(g) ed è immerso in un bagno d'acqua a temperatura costante mantenuto a 30 °C. In quale processo il sistema compie più lavoro, nell'espansione isoterma del gas a 2,40 L con una pressione esterna costante di 1,00 atm o nell'espansione reversibile e isoterma fino allo stesso volume finale?

[*Risposta*: L'espansione reversibile]

Autoesame 4A.2B Un cilindro del volume di 2,00 L contiene 0,100 mol He(g) ed è immerso in un bagno d'acqua a temperatura costante mantenuto a 30 °C. Quale processo compie più lavoro sull'ambiente, l'espansione isoterma del gas fino a 4,00 L contro una pressione esterna costante di 1,00 atm o l'espansione reversibile e isoterma fino allo stesso volume finale?

Esercizi correlati 4A.5, 4A.6

Un processo reversibile è quello che può essere invertito dalla variazione infinitesima di una variabile. Si ottiene il lavoro massimo in un processo che avviene reversibilmente.

4A.4 Il calore

L'energia interna di un sistema, cioè la sua attitudine a compiere lavoro, può essere modificata anche trasferendovi energia dall'ambiente o sottraendola in favore di esso sotto forma di calore. Per esempio, un gas a temperatura elevata può raffreddarsi e, di conseguenza, avere la capacità di compiere un lavoro minore. «Calore» è un termine familiare, ma in termodinamica esso riveste un significato speciale: il **calore** è l'energia trasferita in virtù di una differenza di temperatura. L'energia fluisce in forma di calore dalle regioni a temperatura superiore verso quelle a temperatura inferiore, quindi, posto che le pareti del sistema non siano termicamente isolanti, se il sistema è più freddo dell'ambiente, l'energia vi affluisce dall'ambiente.

Denotiamo q l'energia che viene trasferita al sistema in forma di calore; quindi, quando l'energia interna del sistema muta grazie al trasferimento di energia in forma di calore (e in assenza di altre trasformazioni, comprese l'espansione o la contrazione), $\Delta U = q$. Se l'energia entra nel sistema come calore, l'energia interna del sistema aumenta e q è positivo; se l'energia lascia il sistema come calore, l'energia interna del sistema diminuisce e q è negativo. Quindi, se 10 J entrano nel sistema come calore, scriviamo $q = +10$ J e (posto che non avvengano altre trasformazioni) $\Delta U = +10$ J. Analogamente, se 10 J abbandonano il sistema come calore, scriviamo $q = -10$ J e (in assenza di altre trasformazioni) $\Delta U = -10$ J.

Come mostrano questi esempi, l'energia trasferita sotto forma di calore (come qualsiasi altro tipo di energia) si misura in joule, J, anche se una unità di misura che trova ancora frequente impiego in biochimica e nelle aree affini è la ***caloria***, cal. Originariamente 1 cal era la quantità di calore necessaria a elevare di 1 °C la temperatura di 1 g di acqua, ma la definizione odierna è

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

Questa relazione esatta definisce la caloria in termini di joule; il joule è l'unità fondamentale. La **caloria nutrizionale**, Cal, vale 1 kilocaloria (kcal), il che consiglia di stare attenti a quale unità di misura si adopera nel valutare il tenore energetico degli alimenti.

Riflessione In che modo avviene il trasferimento di calore tra oggetti caldi e freddi a livello atomico?



Figura 4A.8 La reazione della termite è talmente esotermica da far fondere il metallo che produce; la si applica alla saldatura delle tratte di rotaia. Qui l'alluminio metallico sta reagendo con l'ossido di ferro(III), Fe_2O_3, generando una cascata di scintille di ferro fuso. (W. H. Freeman; foto di Ken Karp.) VideoLab 4A.8

Un processo che libera calore nell'ambiente è detto **processo esotermico**. La maggior parte delle reazioni consuete e tutte le combustioni, così come il trasporto dell'energia e il riscaldamento, sono esotermiche (Figura 4A.8). Sono meno familiari le reazioni che si svolgono assorbendo calore dall'ambiente. Un processo che si accompagna all'assorbimento di calore è detto **processo endotermico** (Figura 4A.9). Un certo numero di processi fisici comuni ha carattere endotermico. Per esempio, è endotermica la vaporizzazione, in quanto la separazione delle molecole del liquido esige la somministrazione di calore. È endotermica anche la dissoluzione del nitrato di ammonio nell'acqua, processo che si mette a frutto nei tamponi refrigeranti per intervenire sui traumi sportivi.

Il calore è energia che si trasferisce in virtù di una differenza di temperatura. Quando l'energia si trasferisce sotto forma di calore in assenza di altre trasformazioni, $\Delta U = q$. Quando l'energia entra in un sistema come calore, q è positivo; quando l'energia abbandona un sistema come calore, q è negativo.



Figura 4A.9 La reazione endotermica tra tiocianato di ammonio, NH_4SCN, e idrossido di bario ottaidrato, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, assorbe una grande quantità di calore e può far congelare il vapor d'acqua sulla superficie esterna del becher. (W. H. Freeman; foto di Ken Karp.) VideoLab 4A.9

4A.5 La misura del calore

Esistono due tipi di pareti che separano il sistema dal suo ambiente:

- una parete **adiabatica** non permette il trasferimento di energia sotto forma di calore anche in presenza di una differenza di temperatura;
- una parete **diatermica** consente invece il trasferimento di energia sotto forma di calore tra il sistema e l'ambiente.

«Adiabatico» deriva dal greco «che non attraversa».

Le pareti adiabatiche sono termicamente isolanti. Le pareti di un thermos ne sono un buon esempio poiché il vuoto al loro interno non conduce l'energia da una parete all'altra e le superfici argentate eliminano il trasferimento di energia radiante. Un sistema con pareti adiabatiche non è necessariamente un sistema isolato: le pareti possono essere flessibili, e l'energia può essere trasferita al sistema o dal sistema sotto forma di lavoro di espansione. Posto che il sistema non perda energia come lavoro, un afflusso di energia attraverso le pareti di un contenitore diatermico in genere innalza la temperatura del sistema, quindi monitorando la variazione della temperatura si può misurare il calore trasferito e ricavare la variazione di energia interna.

Si noti che abbiamo scritto «in genere»: non c'è alcuna variazione di temperatura quando il trasferimento avviene al punto di ebollizione o di congelamento di un liquido.

Per convertire la variazione di temperatura in una quantità di energia trasferita come calore, bisogna conoscere la **capacità termica**, C, cioè il rapporto tra il calore acquistato e il conseguente innalzamento della temperatura prodottosi:

$$\text{capacità termica} = \frac{\text{calore fornito}}{\text{innalzamento della temperatura}} \quad \text{vale a dire,} \quad C = \frac{q}{\Delta T} \qquad \textbf{(5a)}$$

La capacità termica della maggior parte delle sostanze varia con la temperatura. Tuttavia, quando la variazione di temperatura è piccola, la capacità termica cambia in modo del tutto trascurabile.

Una capacità termica elevata implica che una data quantità di calore determina solo un piccolo innalzamento della temperatura (da $\Delta T = q/C$). Una capa-

cità termica piccola implica che anche un piccolo trasferimento di energia come calore determina un grande innalzamento della temperatura. Nota la capacità termica, si può misurare la variazione di temperatura, ΔT, subita dal sistema e calcolare quanto calore è stato fornito utilizzando l'Equazione 5a nella forma

$$q = C\Delta T \qquad \textbf{(5b)}$$

Si osservi che l'energia che è stata fornita come calore è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura, essendo C la costante di proporzionalità.

Il trasferimento di energia sotto forma di calore avviene in modo reversibile (nel significato termodinamico del termine) se la temperatura del sistema e quella dell'ambiente sono uguali. Un aumento infinitesimale di temperatura dell'ambiente determinerebbe un afflusso di energia nel sistema; viceversa, una diminuzione infinitesimale della temperatura dell'ambiente produrrebbe una fuoriuscita di energia dal sistema nell'ambiente. Quando le temperature sono le stesse, l'energia fluisce come calore in entrambe le direzioni e alla stessa velocità. Diciamo allora che il sistema e l'ambiente sono in **equilibrio termico**. È importante osservare che «in equilibrio» non significa «morto»: l'equilibrio è *dinamico*, nel senso che i processi molecolari continuano, ma a uguali velocità. Il motivo per cui è di estrema importanza che un equilibrio sia dinamico, è il fatto che esso risponde alle variazioni dell'ambiente. Tutti gli equilibri che si incontrano in chimica sono dinamici, proprio in questo senso del termine: sono equilibri «vivi», che rispondono alle variazioni (Focus 5).

Riflessione Qual è la capacità termica dell'acqua al suo punto di ebollizione?

La capacità termica è una proprietà estensiva: quanto più consistente è il campione, tanto più calore occorre per innalzarne la temperatura in una certa misura (Figura 4A.10). Conseguentemente, l'uso comune è quello di riportare:

- la **capacità termica specifica** (spesso detta «calore specifico»), C_s, corrispondente al rapporto tra capacità termica e massa del campione ($C_s = C/m$);
- la **capacità termica molare**, C_m, vale a dire la capacità termica diviso la quantità del campione in moli ($C_m = C/n$).

Per esempio, la capacità termica specifica dell'acqua liquida a temperatura ambiente è 4,18 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$, o 4,18 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$, mentre la sua capacità termica molare ammonta a 75 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. La Tabella 4A.2 riporta la capacità termica specifica e quella molare di alcune sostanze comuni.

Possiamo calcolare la capacità termica di una sostanza dalla sua massa e dalla sua capacità termica specifica utilizzando la relazione $C = m \times C_s$. Conoscendo la massa della sostanza, la sua capacità termica specifica e l'innalzamen-

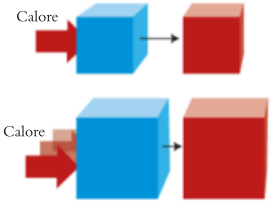


Figura 4A.10 Dalla capacità termica di un oggetto dipende la variazione di temperatura causata da una determinata quantità di energia trasferita come calore. La capacità termica è una proprietà estensiva, per cui un oggetto di grandi dimensioni (in basso) ha capacità termica maggiore di uno di dimensioni minori (in alto) fatto dello stesso materiale.

Tabella 4A.2
La capacità termica specifica e molare di alcuni materiali comuni*

Materiale	Capacità termica specifica, $C_s/[J\cdot(C°)^{-1}\cdot g^{-1}]$	Capacità termica molare, $C_m/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$
Acciaio inossidabile	0,51	–
Acqua: solida	2,03	37
liquida	4,184	75
vapore	2,01	34
Aria	1,01	–
Benzene	1,05	136
Etanolo	2,42	111
Granito	0,80	–
Marmo	0,84	–
Ottone	0,37	–
Polietilene	2,3	–
Rame	0,38	33
Vetro (pirex)	0,78	–

*Ulteriori valori sono reperibili nelle Appendici 2A e 2D; i valori si riferiscono a pressione costante. Le capacità termiche specifiche usano comunemente i gradi Celsius, mentre nel riportare la capacità termica molare si usa il kelvin. Salvo per il ghiaccio, i valori sono tutti riferiti a 25 °C.

to di temperatura conseguente a un processo, si può ricavare l'energia fornita come calore alla sostanza

$$q = C\Delta T = mC_s\Delta T \qquad \textbf{(6a)}$$

Per la capacità termica molare di una sostanza si usa un'espressione simile, $C = n \times C_m$ e si scrive

$$q = nC_m\Delta T \qquad \textbf{(6b)}$$

Queste espressioni possono essere risistemate per calcolare la capacità termica specifica o molare a partire dall'innalzamento di temperatura misurato a seguito del trasferimento di una quantità nota di calore. Un aspetto da notare è che la capacità termica specifica di una soluzione diluita si assume in genere uguale a quella del solvente puro (comunemente acqua).

Riflessione A temperatura ambiente, la capacità termica molare del piombo è maggiore di quella del diamante. Per quale ragione?

ESEMPIO 4A.3 **Il calcolo del calore necessario a generare un innalzamento della temperatura**

I pasti disidratati impiegati dai campeggiatori devono essere ricostituiti con acqua. L'energia necessaria per riscaldare l'acqua è in genere fornita bruciando un combustibile in un fornello da campeggio. Quanta energia occorre per riscaldare l'acqua? Calcolate il calore necessario a innalzare la temperatura di (a) 100 g di acqua, (b) 2,00 mol $H_2O(l)$ da 20 °C a 100 °C.

PREVISIONE Poiché la massa molare dell'acqua è di circa 18 $g{\cdot}mol^{-1}$, 100 g di acqua sono una quantità maggiore di 2,00 mol H_2O, quindi ci aspettiamo che il calore richiesto in (a) sia maggiore rispetto a quello richiesto in (b).

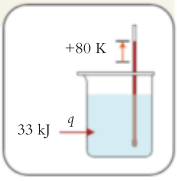
STRATEGIA Il calore richiesto è dato dall'Equazione 6. Per il quesito (a), utilizziamo la capacità termica specifica e per (b) quella molare. In entrambi i casi, $\Delta T = +80$ K. Si noti che una capacità termica espressa in $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$ è numericamente identica a quella espressa in $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}$.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che non vi siano perdite di energia da parte del sistema o del suo ambiente durante il riscaldamento e che l'acqua sia agitata continuamente in modo che al suo interno la temperatura sia omogenea.

RISOLUZIONE

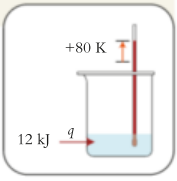
(a) Da $q = mC_s\Delta T$,

$q = (100\text{ g}) \times (4{,}18\text{ J}{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}) \times (80\text{ K}) = +33\text{ kJ}$



(b) $q = nC_m\Delta T$,

$q = (2{,}00\text{ mol}) \times (75\text{ J}{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (80\text{ K}) = +12\text{ kJ}$



CONCLUSIONE Come previsto, in (a) si richiede più calore che in (b).

Autoesame 4A.3A Il perclorato di potassio, $KClO_4$, viene usato come agente ossidante nei fuochi artificiali. Calcolate il calore richiesto per innalzare la temperatura di 10,0 g di $KClO_4$ da 25 °C alla temperatura di ignizione di 900 °C. La capacità termica specifica di $KClO_4$ è 0,8111 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}$

[*Risposta*: 7,10 kJ]

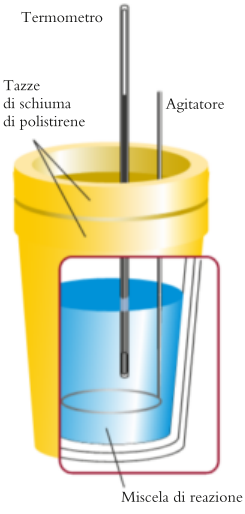


Figura 4A.11 È possibile servirsi di questo calorimetro primitivo per misurare l'energia rilasciata o assorbita come calore da una reazione a pressione costante. La tazza di polistirene esterna agisce da ulteriore isolante per far sì che quella interna non acquisti o ceda calore.

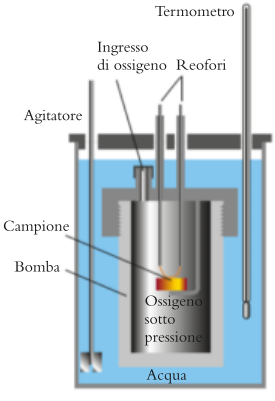


Figura 4A.12 La bomba calorimetrica serve a misurare gli scambi di calore a volume costante. Il campione, nel contenitore rigido centrale detto «bomba», viene infiammato elettricamente con un fusibile incandescente. Una volta iniziata la combustione, l'energia liberata in forma di calore diffonde attraverso le pareti della bomba raggiungendo l'acqua. Il calore liberato è proporzionale alla variazione di temperatura dell'intero dispositivo.

Autoesame 4A.3B Calcolate il calore richiesto per innalzare la temperatura di 3,00 mol di $CH_3CH_2OH(l)$, etanolo, di 15 °C a partire dalla temperatura ambiente (vedi Tabella 4A.2).

Esercizi correlati 4A.7, 4A.8

Il trasferimento dell'energia sotto forma di calore si misura con il **calorimetro**, un dispositivo nel quale si registra l'energia trasferita in forma di calore osservando la variazione di temperatura prodotta da un processo che ha luogo all'interno del calorimetro stesso. Il calorimetro può essere un semplice recipiente isolato munito di termometro (Figura 4A.11) o un dispositivo più complesso detto *bomba calorimetrica* (Figura 4A.12). In quest'ultimo, la reazione ha luogo all'interno di un robusto recipiente metallico di volume costante chiuso ermeticamente (la «bomba») e immerso in acqua e si registra l'innalzamento di temperatura del dispositivo nel suo insieme. Dapprima si misura la capacità termica del calorimetro fornendo una quantità nota di calore e registrando l'innalzamento della temperatura. Questo processo è detto «taratura» del calorimetro.

È importante ricordare che il calore perso da una reazione viene acquistato dal calorimetro: in termini formali, $-q = q_{cal}$ (quindi per esempio se $-q = -15$ kJ, $q_{cal} = +15$ kJ). Il calore acquistato dal calorimetro lo si trova utilizzando $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$, dove C_{cal}, è la capacità termica del calorimetro (talvolta detta «costante calorimetrica»). Combinando questi due risultati il calore ceduto (o acquistato) da una reazione può essere correlato alla variazione di temperatura del calorimetro:

$$q = -C_{cal}\Delta T,$$

Si noti che se ΔT è positivo, a indicare che la temperatura del calorimetro è aumentata, allora q è negativo, e ciò significa che la reazione ha liberato energia in forma di calore.

ESEMPIO 4A.4 **La determinazione della variazione di energia interna nel corso di una reazione**

Le reazioni di neutralizzazione, che avvengono quando sono mescolati un acido e una base, possono essere fortemente esotermiche. Immaginate di studiare la correlazione tra il calore rilasciato in diverse reazioni di neutralizzazione e le strutture di certi acidi. Un calorimetro a volume costante è stato tarato eseguendo al suo interno una reazione nota per liberare 1,78 kJ di calore ($q = -1{,}78$ kJ) in 0,100 L di soluzione, e la temperatura è aumentata di 3,65 °C. Successivamente sono stati mescolati nello stesso calorimetro 50,0 mL di HCl(aq) 0,200 M e 50,0 mL di NaOH(aq) 0,200 M, osservando un aumento di temperatura di 1,26 °C (cioè, $\Delta T = +1{,}26$ *K*). Qual è stata la variazione di energia interna della neutralizzazione?

PREVISIONE L'innalzamento di temperatura nell'esperimento reale è circa un terzo di quello registrato all'atto della taratura, per cui si può ipotizzare che il calore rilasciato dalla reazione sia circa un terzo di 1,78 kJ, ossia circa 0,6 kJ.

STRATEGIA La risoluzione prevede due passaggi. Prima di tutto si tara il calorimetro calcolandone la capacità termica sulla base del dato della prima reazione, $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$, con $q_{cal} = -q$. Poi si utilizza questo valore di C_{cal} per convertire l'aumento di temperatura causato dalla neutralizzazione nella variazione di energia della reazione. A tale scopo applichiamo l'equazione $q = -C_{cal}\Delta T$, ma con ΔT che ora indica la variazione di temperatura osservata durante la reazione. Si noti che il calorimetro contiene lo stesso volume di liquido in entrambi i casi, per cui la variazione di temperatura è dovuta unicamente a una differenza nel tipo di reazione che avviene. Per finire, si noti che $\Delta U = q$.

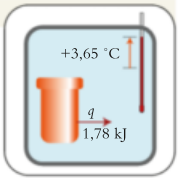
Quali ipotesi dovete fare? Dato che le soluzioni acquose diluite hanno all'incirca la stessa capacità termica dell'acqua pura, assumete che la capacità termica del calorimetro durante la reazione sia la stessa che esso ha durante la taratura. Dovete anche ipotizzare che non vi siano variazioni di volume dovute alla miscelazione, cioè che il volume finale sia sempre 0,100 L.

RISOLUZIONE

Taratura: da $-q = q_{cal}$ e $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$,

$$q_{cal} = -q = -(-1{,}78\ \text{kJ}) = +1{,}78\ \text{kJ}$$

$$C_{cal} = \frac{1{,}78\ \text{kJ}}{3{,}65\ ^\circ\text{C}} = \frac{1{,}78}{3{,}65}\ \text{kJ}\cdot\overbrace{(^\circ\text{C})^{-1}}^{\text{K}^{-1}} = 0{,}487\ldots\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

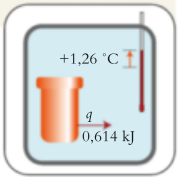


Questo passaggio ha sfruttato il fatto che il grado Celsius ha la stessa ampiezza del kelvin, e quindi «per °C» equivale a «per K».

Esperimento: da $q = -C_{cal}\Delta T$ e $\Delta U = q$,

$$q = -(0{,}487\ldots\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}) \times (1{,}26\ \text{K}) = -0{,}614\ \text{kJ}$$

$$\Delta U = -0{,}614\ \text{kJ}$$



CONCLUSIONE Poiché la temperatura aumenta, il processo è esotermico, l'energia abbandona il sistema sotto forma di calore, e $\Delta U = -0{,}614$ kJ, in accordo con le nostre previsioni.

Autoesame 4A.4A Nello stesso calorimetro dell'esempio precedente si è posto un pezzetto di carbonato di calcio, versandovi sopra 0,100 L di acido cloridrico diluito. La temperatura del calorimetro si è innalzata di 3,57 °C. Qual è il valore di ΔU per la reazione tra l'acido cloridrico e il carbonato di calcio?

[*Risposta*: −1,74 kJ]

Autoesame 4A.4B Si è tarato un calorimetro mescolando due soluzioni acquose, ciascuna di volume 0,100 L. È noto che il calore emesso dalla reazione suddetta ammonta a −4,16 kJ, e la temperatura del calorimetro è aumentata di 3,24 °C. Calcolate la capacità termica dello strumento quando contiene 0,200 L di acqua.

Esercizi correlati 4A.13, 4A.14

Riflessione Perché una teglia calda dentro a un forno riscaldato brucia rapidamente le nostre mani quando la tocchiamo, mentre l'aria all'interno del forno non lo fa?

La capacità termica di un oggetto coincide con il rapporto tra il calore somministrato e la variazione di temperatura prodotta. Il trasferimento di calore si misura con l'ausilio di un calorimetro tarato.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto che i sistemi possono essere di tre tipi (aperti, chiusi e isolati) e che le pareti possono essere adiabatiche o diatermiche. Avete imparato che l'energia può essere trasferita da un sistema in forma di lavoro o di calore, e ora conoscete la convenzione dei segni per w e q. Sapete anche in che modo correlare il lavoro fatto quando un sistema si espande (o si contrae) alla variazione di volume, e come misurare il trasferimento di energia in forma di calore monitorando la variazione di temperatura e utilizzando la capacità termica di una sostanza.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il lavoro compito da un gas che si espande a pressione costante (Esempio 4A.1).
- ☐ **2.** Calcolare il lavoro compito da un gas ideale che si espande reversibilmente e isotermicamente (Esempio 4A.2).
- ☐ **3.** Utilizzare la capacità termica di una sostanza per calcolare il calore richiesto per determinare un certo innalzamento della sua temperatura (Esempio 4A.3).

- ☐ **4.** Determinare la variazione di energia interna di un sistema che accompagna una reazione chimica (Esempio 4A.4).
- ☐ **5.** Spiegare il significato termodinamico dei termini «reversibile» ed «equilibrio dinamico» (Paragrafi 4A.3 e 4A.5).

CAPITOLO 4A Esercizi

4A.1 Riconoscete se i seguenti sistemi sono aperti, chiusi o isolati: (a) caffè in un thermos di altissima qualità; (b) il liquido frigorigeno nella serpentina di un frigorifero; (c) una bomba calorimetrica nella quale brucia benzene; (d) benzina che brucia in un motore a scoppio; (e) mercurio in un termometro; (f) una pianta viva.

4A.2 (a) Descrivete tre modi di aumentare l'energia interna di un sistema aperto. (b) Quale dei metodi si presta a essere applicato a far aumentare l'energia interna di un sistema chiuso? (c) Quale di essi, eventualmente, potrebbe servire ad aumentare l'energia interna di un sistema isolato?

4A.3 Spingendo sullo stantuffo si comprime l'aria di una pompa di bicicletta. Se il diametro interno della pompa è 3,0 cm e si abbassa lo stantuffo di 20 cm con una pressione di 2,00 atm, (a) quanto lavoro effettua la compressione? (b) Il lavoro è positivo o negativo rispetto all'aria racchiusa nella pompa? (c) Qual è la variazione dell'energia interna del sistema?

4A.4 I quattro cilindri di un nuovo tipo di motore a scoppio presentano un'espansione di 3,60 L (cioè il volume di ogni cilindro si dilata di 3,60 L ogni volta che esplode la miscela combustibile e il pistone scorre verso l'esterno). (a) Posto che i pistoni dei quattro cilindri si espandano ciascuno contro la pressione di 1,80 kbar e che ciascun cilindro agisca una volta al secondo, quanto lavoro potrebbe effettuare il motore in 1,00 minuti? (b) Il lavoro è positivo o negativo rispetto al motore e al suo contenuto? (c) Qual è la variazione dell'energia interna del sistema?

4A.5 Un pistone mantiene 0,200 mol di Ne(g) entro un volume di 1,20 L a 25 °C. Si eseguono due esperimenti. (a) Il gas è fatto espandere di un volume aggiuntivo di 1,20 L alla pressione costante di 1,00 atm. (b) Il gas è fatto espandere reversibilmente e isotermicamente fino allo stesso volume finale. Quale dei due processi compie un lavoro maggiore?

4A.6 Un pistone mantiene 0,250 mol di He(g) entro un volume di 1,50 L a 25 °C. Si eseguono due esperimenti. (a) Il gas è fatto espandere di un volume aggiuntivo di 1,00 L alla pressione costante di 2,00 atm. (b) Il gas è fatto espandere reversibilmente e isotermicamente fino allo stesso volume finale. Quale dei due processi compie un lavoro maggiore?

4A.7 (a) Calcolate il calore che si dovrebbe fornire a una pentola di rame di 400,0 g di massa contenente 300,0 g di acqua per elevarne la temperatura da 20,0 °C fino al punto di ebollizione dell'acqua, 100,0 °C. (b) Quale percentuale del calore serve a innalzare la temperatura dell'acqua? (Vedi Tabella 4A.2.)

4A.8 (a) Calcolate il calore che si dovrebbe fornire a una pentola di acciaio inossidabile di 400,0 g di massa contenente 300,0 g di acqua per elevarne la temperatura da 20,0 °C fino al punto di ebollizione dell'acqua, 100,0 °C. (b) Quale percentuale del calore serve a innalzare la temperatura dell'acqua? (c) Confrontate la risposta con quella data all'Esercizio 4A.7. (Vedi Tabella 4A.2.)

4A.9 Si introduce un pezzo di rame di massa 20,0 g a 100,0 °C in un recipiente di capacità termica trascurabile, però contenente 50,7 g di acqua a 22,0 °C. Calcolate la temperatura finale dell'acqua, presupponendo che non sia ceduta alcuna energia all'ambiente circostante.

4A.10 Si introduce un pezzo di metallo di massa 18,0 g a 100,0 °C in un calorimetro che contiene 50,2 g di acqua a 22,0 °C, registrando una temperatura finale di 24,8 °C. Qual è la capacità termica specifica del metallo? Supponete che non sia ceduta alcuna energia all'ambiente circostante.

4A.11 Si è tarato un calorimetro con un riscaldatore elettrico che gli ha fornito 22,5 kJ di energia, aumentando la temperatura sua e del bagno interno da 22,45 °C a 23,97 °C. Qual è la capacità termica del calorimetro?

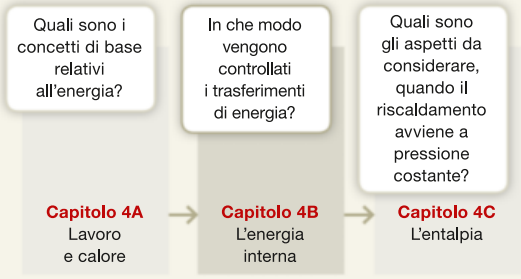
4A.12 Il calore rilasciato nella combustione dell'acido benzoico, C_6H_5COOH, spesso adoperato per tarare i calorimetri, è $-3228\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Bruciando 1,685 g di acido benzoico in un calorimetro, la temperatura è salita di 2,821 °C. Qual è la capacità termica del calorimetro?

4A.13 Un calorimetro a volume costante è stato tarato eseguendo al suo interno una reazione nota per liberare 3,50 kJ di calore ($q = -3{,}50$ kJ) in 0,200 L di soluzione, e la temperatura è aumentata di 7,32 °C. Successivamente sono stati mescolati nello stesso calorimetro 100,0 mL di HBr(aq) 0,200 M e 100,0 mL di KOH(aq) 0,200 M, osservando un aumento di temperatura di 2,49 °C. Qual è stata la variazione di energia interna della miscela di reazione in seguito alla reazione di neutralizzazione?

4A.14 Un calorimetro a volume costante è stato calibrato eseguendo al suo interno una reazione nota per liberare 0,90 kJ di calore ($q = -0{,}90$ kJ) in 0,60 L di soluzione, e la temperatura è aumentata di 2,85 °C. Successivamente sono stati mescolati nello stesso calorimetro 30,0 mL di $HClO_2$(aq) 0,20 M e 30,0 mL di NaOH(aq) 0,20 M, osservando un aumento di temperatura di 1,31 °C. Qual è stata la variazione di energia interna della miscela di reazione in seguito alla reazione di neutralizzazione?

CAPITOLO **4B**

L'energia interna



Nel Capitolo 4A ci siamo occupati del trasferimento dell'energia in forma di lavoro o di calore separatamente, e ciascun processo rappresentava un modo per variare l'energia interna di un sistema. Tuttavia, in molti processi, l'energia interna muta per effetto del lavoro e del calore insieme. Per esempio, quando la scintilla accende la miscela di vapori di benzina e di aria nel motore di un'automobile in moto, il vapore brucia e la miscela gassosa prodotta si espande, trasferendo energia all'ambiente sia come lavoro sia come calore.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'energia interna è alla base della prima legge della termodinamica e di molte delle applicazioni della termodinamica alla chimica.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo presupponiamo che vi sia familiare la trattazione di lavoro e calore fatta nel Capitolo 4A e che conosciate come essi contribuiscono alle variazioni di energia interna di un sistema. Dovete inoltre sapere come si esprime l'energia cinetica di un corpo in movimento (*Fondamenti* A).

4B.1 La prima legge

Nel Capitolo 4A abbiamo stabilito che quando un sistema compie solo lavoro, w, la variazione di energia interna (l'energia totale del sistema) è $\Delta U = w$, e che quando un sistema scambia energia solo in forma di calore, q, allora $\Delta U = q$. In generale la variazione dell'energia interna di un sistema è il risultato complessivo di entrambi i tipi di trasferimento; per cui scriviamo

$$\Delta U = q + w \qquad (1)$$

Tale espressione riassume il fatto che lavoro e calore costituiscono entrambi mezzi per trasferire l'energia, modificando in tal modo l'energia interna del sistema in esame. Un punto fondamentale è il fatto che *lavoro e calore sono equivalenti*, nel senso che sono entrambi modalità di trasferimento di energia; purché q e w abbiano lo stesso valore numerico (per esempio, +15 kJ), non vi è alcuna differenza nella variazione di energia interna che essi determinano. Un sistema è come una banca di energia, le cui riserve sono quantificate come energia interna e i depositi e i prelievi vengono fatti o nella valuta «lavoro» o in quella «calore».

Autoesame 4B.1A Un motore a scoppio effettua 520 kJ di lavoro e cede 220 kJ di energia sotto forma di calore. Qual è la variazione di energia interna del motore? Considerate l'insieme del motore, del carburante e dei gas di scarico come sistema chiuso.

[*Risposta*: −740 kJ]

Autoesame 4B.1B Si è riscaldato un certo sistema utilizzando 300 J di calore, ma si è constatato che la sua energia interna è diminuita di 150 J (per cui $\Delta U = -150$ J). Calcolate w. Il sistema ha compiuto lavoro o lo ha subito?

È un fatto sperimentale, cioè un fatto comprovato da migliaia di esperimenti, che non possiamo utilizzare un sistema per lavorare, lasciarlo isolato per molto tempo e poi ritrovarlo con una energia interna ritornata al valore originario e pronto per erogare nuovamente la stessa quantità di lavoro. Nessuno è mai riuscito, a dispetto dei grandi sforzi compiuti, a costruire una «macchina a moto perpetuo», vale a dire un dispositivo capace di generare lavoro senza consumare carburante. In altre parole l'Equazione 1 costituisce un enunciato *completo* di come sono realizzabili in un sistema chiuso a composizione costante i cambia-

menti dell'energia interna: l'unico modo di modificare l'energia interna di un sistema chiuso consiste nel trasferirvi energia come calore o come lavoro. Se il sistema è isolato, anche questa possibilità è esclusa, e l'energia interna non può mutare per nulla. Tale conclusione va sotto il nome di **prima legge della termodinamica**, che afferma:

l'energia interna di un sistema isolato è costante.

La prima legge è strettamente correlata alla conservazione dell'energia (*Fondamenti* A) ma ne amplia il significato: il concetto di calore non si applica alle singole particelle trattate nella meccanica classica.

Lavoro e calore sono modi equivalenti di variare l'energia interna di un sistema; la prima legge della termodinamica afferma che l'energia interna di un sistema isolato è costante.

4B.2 Le funzioni di stato

In base alla prima legge, se un sistema isolato possiede una certa energia interna in un dato istante e lo si ispeziona dopo un certo lasso di tempo si troverà che esso continua a possedere esattamente la stessa energia interna, a prescindere dal tempo trascorso. Persino se si sottopone il sistema a una serie di trasformazioni che comportano infine il ripristino dello stato iniziale, si troverà che il sistema possiede la stessa energia interna che possedeva in origine. Riassumiamo queste affermazioni dicendo che l'energia interna è una **funzione di stato**, una proprietà che dipende esclusivamente dallo stato attuale del sistema ed è indipendente dal percorso seguito per raggiungerlo. La pressione, il volume, la temperatura e la densità di un sistema sono tutte funzioni di stato.

L'importanza delle funzioni di stato in termodinamica risiede nel fatto che, *poiché una funzione di stato dipende solo dallo stato attuale del sistema, qualunque variazione del suo valore è indipendente dalla modalità con cui si è realizzata tale modificazione dello stato*. Una funzione di stato è come l'altitudine su una montagna (Figura 4B.1). Possiamo seguire tutti i possibili sentieri tra due capanne, ma la differenza di quota tra le due capanne rimane identica, quale che sia stato il tragitto prescelto. Analogamente, se prendiamo 100 g di acqua a 25 °C e ne innalziamo la temperatura a 60 °C, la sua energia interna sarà mutata in una certa misura. Se, invece, prendiamo la stessa quantità di acqua a 25 °C, la portiamo a ebollizione, la vaporizziamo, ricondensiamo e poi la facciamo raffreddare fino a 60 °C, la variazione netta dell'energia interna dell'acqua sarà esattamente la stessa di quando l'abbiamo riscaldata a 60 °C in un'unica tappa.

Il lavoro compiuto dal sistema *non* è una funzione di stato: esso dipende da come il cambiamento è stato realizzato. Per esempio, potremmo scegliere tra due percorsi diversi per fare espandere di 100 cm^3 un gas a 25 °C mantenendolo a contatto con un bagno termostatico e quindi a temperatura costante. Nel primo esperimento il gas potrebbe spingere un pistone e compiere una certa quantità di lavoro contro una forza esterna. Nel secondo esperimento il pistone potrebbe affondare nel vuoto; in tal caso non sarebbe eseguito alcun lavoro, perché la forza esterna che si oppone non esiste (Figura 4B.2). Il cambiamento di stato del gas sarebbe lo stesso, ma il lavoro compiuto dal sistema sarebbe diverso: nel primo caso w non è nullo, nel secondo caso sì. Anche il linguaggio quotidiano, peraltro, suggerisce che il lavoro non sia una funzione di stato, perché non diciamo mai che il sistema possiede una certa quantità di «lavoro»

Analogamente il calore non si configura come funzione di stato. L'energia che si trasferisce come calore durante un cambiamento di stato del sistema dipende dal modo in cui è stato realizzato il cambiamento stesso. Supponiamo, per esempio, di voler innalzare la temperatura di 100 g di acqua da 25 °C a 30 °C. Un modo per farlo consiste nel fornire energia sotto forma di calore usando una resistenza elettrica. Il calore occorrente può essere calcolato in base alla capacità termica specifica dell'acqua: $q = \{4{,}18\ \text{J}\cdot(^\circ\text{C})^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\} \times (100\ \text{g}) \times (5\ ^\circ\text{C}) = +2\ \text{kJ}$. Una seconda possibilità sarebbe agitare l'acqua vigorosamente mediante un agitatore a pale fino a fornire 2 kJ di lavoro. In quest'ultimo caso l'energia sarebbe stata tutta trasferita sotto forma di lavoro (niente sotto forma di calore). In defi-

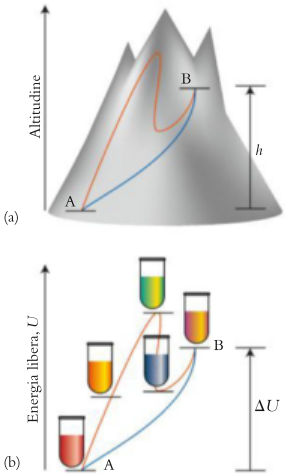


Figura 4B.1 (a) L'altitudine di una località di montagna è simile a una funzione di stato termodinamica: non importa quale tragitto scegliate tra due punti A e B, la variazione netta di altitudine rimane sempre la stessa. (b) L'energia interna è una funzione di stato: se un sistema muta di stato da A a B (come si è rappresentato nel disegno), la variazione netta di energia interna sarà sempre la stessa, quale che sia il percorso (cioè la successione di cambiamenti fisici e chimici) da uno stato all'altro.

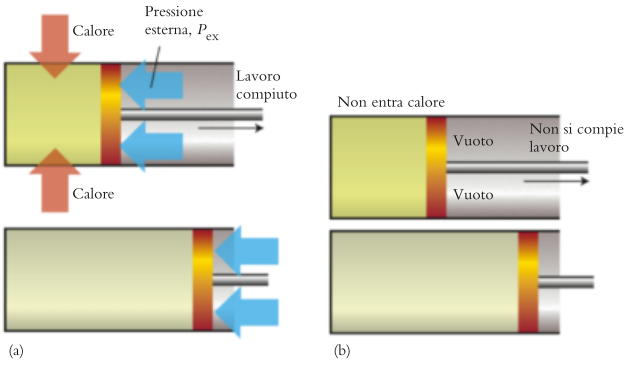


Figura 4B.2 Due percorsi diversi tra gli stessi stati iniziale e finale di un gas ideale. (a) Nell'espandersi isotermicamente contro una pressione esterna applicata, il gas compie lavoro. Dato che affluisce calore, ripristinando l'energia ceduta sotto forma di lavoro, la temperatura rimane costante. (b) Nell'espandersi isotermicamente nel vuoto, il gas non compie alcun lavoro. Essendo l'energia interna una funzione di stato, la variazione di energia interna sarà la stessa in entrambi i processi: $\Delta U = 0$ per qualsiasi percorso compiuto dall'espansione del gas ideale, anche se il calore e il lavoro scambiati differiscono da caso a caso.

nitiva nel primo caso $q = +2$ kJ, nel secondo caso $q = 0$. Lo stato finale del sistema, invece, sarebbe lo stesso tutte e due le volte. Visto che il calore non è una funzione di stato non si dovrebbe dire che un sistema possiede una certa quantità di «calore» (anche se spesso, erroneamente, lo facciamo: ma la scienza corregge e affina il linguaggio).

La natura di funzione di stato dell'energia interna autorizza a scegliere *qualsiasi percorso convenga* tra gli stati iniziale e finale di un sistema e a calcolare ΔU sulla base di tale percorso. Il valore di ΔU sarà lo stesso per il percorso effettivamente realizzato tra gli stessi due stati, anche se tale percorso fosse talmente complicato da non consentire il calcolo diretto. In alcuni casi possiamo ricorrere alle nostre conoscenze a livello molecolare per valutare la variazione di energia interna di un processo senza fare alcun calcolo. Per esempio, quando un gas ideale si espande isotermicamente, le sue molecole continuano a muoversi con la stessa velocità media, per cui la loro energia cinetica totale resta inalterata. Poiché tra le molecole non si esercitano forze, anche la loro energia potenziale complessiva resta inalterata, sebbene le distanze medie di separazione siano aumentate. Poiché l'energia cinetica totale e l'energia potenziale totale sono rimaste immutate, lo stesso accade per l'energia interna. In altri termini:

$\Delta U = 0$ per un gas ideale che si espande (o si comprime) isotermicamente.

Ne viene che, quando un campione di gas ideale passa da uno stato all'altro attraverso *qualsiasi* percorso, se lo stato iniziale e quello finale hanno la stessa temperatura, allora senz'altro $\Delta U = 0$.

ESEMPIO 4B.1 **Il calcolo del lavoro, del calore e della variazione di energia interna per l'espansione di un gas ideale**

Gli ingegneri che progettano nuovi motori a pistone e turbine devono comprendere in che modo lavoro e calore sono coinvolti nei diversi cicli di compressione ed espansione. Supponiamo che 1,00 mol di molecole di gas ideale alla pressione iniziale di 3,00 atm e a 292 K si espandano contro una pressione esterna costante di 0,20 atm da 8,00 L a 20,00 L seguendo due diversi percorsi. (a) Il percorso A è un'espansione isoterma e reversibile. (b) Il percorso B, un'ipotetica alternativa al percorso A, è composto di due parti. Nella parte 1 si raffredda il gas a volume costante fino a che la pressione non sia caduta a 1,20 atm. Nella parte 2 si riscalda e si lascia espandere contro una pressione costante di 1,20 atm fino a che il volume non abbia raggiunto 20,00 L e la temperatura 292 K. Determiniamo per ciascuno dei due percorsi il lavoro compiuto (w), il calore trasferito (q) e la variazione dell'energia interna (ΔU).

PREVISIONE Ci dovremmo attendere un valore di w meno negativo (meno energia persa come lavoro) nel percorso irreversibile e quindi q meno positivo essendo necessaria meno energia trasferita in forma di calore per mantenere la temperatura.

STRATEGIA È consigliabile tracciare un grafico per ciascun processo (Figura 4B.3). (a) Per l'espansione isoterma reversibile usiamo l'Equazione 4 del Capitolo 4A ($w = -nRT \ln (V_2/V_1)$) per calcolare w. (b) Nella parte 1 il volume non cambia, quindi non si compie lavoro ($w = 0$). La parte 2 costituisce un processo a pressione costante, per cui usiamo l'Equazione 3 del Capitolo 4A ($w = -P_{ex}\Delta V$) per calcolare w. Poiché l'energia interna è una funzione di stato e poiché gli stati ini-

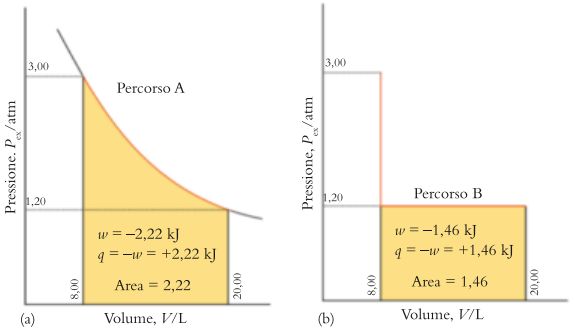


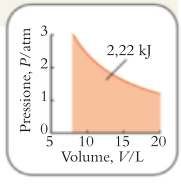
Figura 4B.3 (a) Lungo il percorso reversibile, il lavoro effettuato nell'esempio 4B.1 è di –2,22 kJ (negativo, perché il gas sta compiendo lavoro); essendo nulla la variazione dell'energia interna, affluisce calore per mantenere costanti la temperatura e l'energia interna. Pertanto $q = +2,22$ kJ. (b) Lungo il percorso irreversibile, il lavoro effettuato è ancora uguale all'opposto dell'area sottostante la curva ed è inferiore al caso precedente ($w = -1,46$ kJ). L'afflusso netto di calore, dato dall'efflusso del calore durante la fase di raffreddamento e l'afflusso di calore durante l'espansione, è $q = +1,46$ kJ.
Grafico interattivo 4B.3

ziali e finali sono identici nei due percorsi, ΔU per il percorso B è identico a quello del percorso A. Poiché per l'espansione isoterma di un gas ideale $\Delta U = 0$, in entrambi i casi, troviamo q per il percorso complessivo in base a $\Delta U = q + w$ con $\Delta U = 0$. Applichiamo 1 L·atm = 101,325 J (Capitolo 4A) per convertire i litri-atmosfere in joule.

RISOLUZIONE

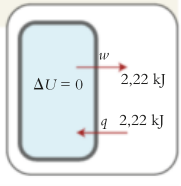
(a) Da $w = -nRT \ln (V_2/V_1)$,

$$w = -(1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (292 \text{ K}) \times \ln \frac{20,00 \text{ L}}{8,0 \text{ L}}$$
$$= -2,22 \times 10^3 \text{ J} = -2,22 \text{ kJ}$$



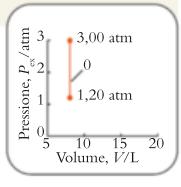
Da $\Delta U = q + w = 0$

$$q = -w = +2,22 \text{ kJ}$$



(b) ***Fase 1*** Raffreddamento a volume costante, non si compie alcun lavoro.

$$w = 0$$

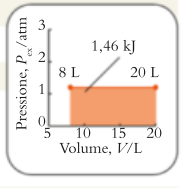


Fase 2 Si riscalda e si lascia espandere. Da $w = P_{ex}\Delta V$,

$$w = -(1,20 \text{ atm}) \times (20,00 - 8,00) \text{ L} = -14,4 \text{ L·atm}$$

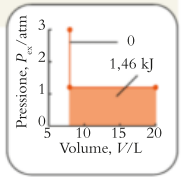
Convertiamo i litri-atmosfere in joule.

$$w = -(14,4 \text{ L·atm}) \times \left(\frac{101,325 \text{ J}}{1 \text{ L·atm}}\right) = -1,46 \times 10^3 \text{ J} = -1,46 \text{ kJ}$$



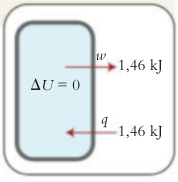
Calcoliamo il lavoro totale per il percorso B.

$$w = 0 + (-1,46 \text{ kJ}) = -1,46 \text{ kJ}$$



Da $\Delta U = q + w = 0$

$$q = -w = +1{,}46 \text{ kJ}$$



Riepilogando:

	q	w	ΔU
Percorso reversibile	+2,22 kJ	−2,22 kJ	0
Percorso irreversibile	+1,46 kJ	−1,46 kJ	0

CONCLUSIONE Come previsto, nel percorso irreversibile si compie meno lavoro e meno energia deve entrare nel sistema sotto forma di calore per mantenere costante la temperatura.

Autoesame 4B.2A Supponiamo che 2,00 mol CO_2, trattato come gas ideale, a 2,00 atm e 300 K vengano compresse isotermicamente e reversibilmente alla metà del volume originale prima di essere utilizzate per produrre acqua gassata. Calcolate w, q e ΔU.

[*Risposta*: $w = +3{,}46$ kJ, $q = -3{,}46$ kJ, $\Delta U = 0$]

Autoesame 4B.2B Supponiamo che si trasferiscano 1,00 kJ di energia in forma di calore all'ossigeno contenuto in un cilindro equipaggiato di pistone; la pressione esterna è 2,00 atm. L'ossigeno si espande da 1,00 L a 3,00 L contro tale pressione costante. Calcolate w e ΔU per l'intero processo considerando O_2 come un gas ideale.

Esercizi correlati 4B.13, 4B.14

Una funzione di stato è una proprietà che dipende esclusivamente dallo stato attuale del sistema. La variazione di una funzione di stato tra due stati di un sistema è indipendente dal percorso compiuto per andare dall'uno all'altro. L'energia interna è una funzione di stato; lavoro e calore non lo sono.

4B.3 Interludio molecolare

Benché lavoro e calore siano equivalenti, nel senso che ai fini della variazione di energia interna di un sistema la modalità impiegata per ottenerla è irrilevante, vi è una differenza fondamentale a livello molecolare. Tale differenza tra lavoro e calore risiede nel grado di ordine con cui gli atomi si muovono nell'ambiente. Quando l'energia è trasferita come lavoro, il sistema muove le molecole dell'ambiente in una direzione specifica (gli atomi di un peso che viene sollevato, per esempio, si muovono all'unisono verso l'alto), mentre quando l'energia è trasferita come calore, le molecole dell'ambiente si spostano in modo casuale (gli atomi di un oggetto caldo inducono un moto casuale più vigoroso negli atomi dell'ambiente, Figura 4B.4). Pertanto:

- il lavoro utilizza un moto ordinato di atomi dell'ambiente;
- il calore utilizza un modo disordinato di atomi dell'ambiente.

È utile sapere che... occorre fare attenzione a non confondere i termini *calore* ed *energia termica*. Il calore è l'energia in transito per effetto di una differenza di temperatura. L'energia termica, o meglio l'*energia del moto termico*, è l'energia associata al moto caotico delle molecole a temperature superiori allo zero assoluto.

L'energia interna è energia accumulata nel sistema sotto forma di energia cinetica e di energia potenziale. Essa comprende tutte le energie di interazione delle particelle fondamentali che costituiscono gli atomi e l'energia derivante dal moto particellare. Le molecole di un gas possono muoversi in vari modi, ognuno dei quali può essere in grado di accumulare energia (Figura 4B.5):

- l'**energia traslazionale** è l'energia di un atomo o di una molecola che si muove nello spazio (si tratta di energia cinetica).

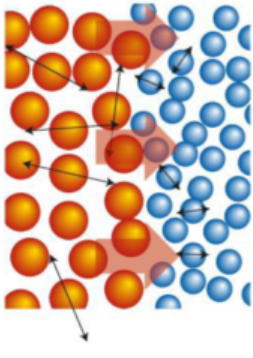


Figura 4B.4 Su scala atomica, l'energia trasferita come calore può essere rappresentata da un processo in cui il vigoroso moto termico degli atomi del sistema spinge gli atomi dell'ambiente che si muovono meno vigorosamente e trasferisce loro parte della propria energia. Le frecce a doppia testa indicano il moto degli atomi; le grandi frecce rosse rappresentano la direzione del trasferimento di calore.

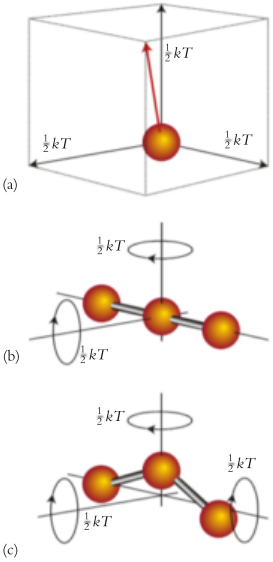


Figura 4B.5 I moti traslazionali e rotazionali degli atomi e delle molecole e le corrispondenti energie medie alla temperatura T. (a) L'atomo o la molecola possono avere un moto traslazionale secondo le tre dimensioni. (b) Una molecola lineare può contemporaneamente ruotare intorno a due assi perpendicolari alla congiungente gli atomi. (c) Una molecola non lineare è in grado di ruotare intorno a tre assi perpendicolari.

- l'**energia rotazionale** è energia associata al moto di rotazione di una molecola (anche questa energia è cinetica; i singoli atomi non ruotano);
- l'**energia vibrazionale** è l'energia accumulata da una molecola in virtù dell'oscillazione dei suoi atomi l'uno rispetto all'altro: tale contributo è la somma di contributi cinetici e potenziali.

La maggior parte delle molecole, tuttavia, non risulta vibrazionalmente eccitata a temperatura ordinaria, perciò per il momento ignoreremo tale modalità. Come si è visto in *Fondamenti* A, l'energia cinetica è energia dovuta al moto e quanto più le molecole si spostano o ruotano velocemente, tanto maggiore è la loro energia cinetica. Quando si aumenta la temperatura di un gas, o compiendo lavoro sul gas in un recipiente adiabatico, o riscaldandolo, la velocità media di traslazione e rotazione delle molecole aumenta. Questo aumento corrisponde a un aumento dell'energia cinetica totale delle molecole e, perciò, a un aumento dell'energia interna del gas. A condizione che non abbia luogo alcuna reazione chimica, accade sempre che *un sistema a temperatura elevata possiede maggiore energia interna dello stesso sistema a temperatura più bassa*. Queste osservazioni possono essere espresse in forma quantitativa per mezzo del **teorema dell'equipartizione**:

> il valore medio di ciascun contributo di secondo grado all'energia di una molecola presente in un campione alla temperatura T è uguale a $1/2\ kT$.

Un «contributo di secondo grado» all'energia è un'espressione che dipende dal quadrato di una velocità o di uno spostamento, come in $1/2\ mv^2$ nel caso dell'energia cinetica traslazionale. In questa espressione k è la costante di Boltzmann, una costante fondamentale che vale $1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}$. La costante di Boltzmann è correlata con quella dei gas da $R = N_\text{A}k$, dove N_A è la costante di Avogadro. Il termine «equipartizione» significa semplicemente che l'energia disponibile è equamente distribuita (ripartita) tra tutte le possibili forme. Per esempio, l'energia cinetica traslazionale è legata a una singola direzione: l'energia cinetica traslazionale totale sarà quindi la somma di tutti i moti lungo le direzioni x, y e z, ciascuno dei quali contribuisce per $1/2\ kT$ all'energia interna di una molecola. Ne segue che l'energia cinetica traslazionale media di una molecola in un campione alla temperatura T è $3 \times 1/2\ kT$. Il contributo all'energia interna molare (energia per mole di molecole, U_m) sarà perciò

$$U_\text{m}(\text{traslazione}) = \tfrac{3}{2}\overbrace{N_\text{A}k}^{R}T = \tfrac{3}{2}RT$$

che vale circa 3,72 kJ·mol^{-1} a 25 °C. Una *molecola lineare*, per esempio il diossido di carbonio, può ruotare intorno a due assi perpendicolari alla congiungente gli atomi, quindi dispone di due modi di moto rotazionale. La sua energia rotazionale media sarà pertanto $2 \times \tfrac{1}{2}\ kT = kT$, e il contributo all'energia interna molare sarà N_A volte maggiore:

$$U_\text{m}(\text{rotazionale, lineare}) = \overbrace{N_A k}^{R}T = RT$$

ovvero circa 2,48 kJ·mol^{-1} a 25 °C. Una *molecola non lineare* è in grado di ruotare intorno a uno qualunque dei tre assi perpendicolari, quindi il contributo della rotazione all'energia interna molare sarà

$$U_\text{m}(\text{rotazione, non lineare}) = \tfrac{3}{2}N_\text{A}kT = \tfrac{3}{2}RT$$

Questi contributi sono riepilogati nella Figura 4B.5.

Autoesame 4B.3A Calcolate il contributo del moto molecolare all'energia molare interna del vapore acqueo a 25 °C.

[*Risposta*: 7,44 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 4B.3B Calcolate il contributo del moto molecolare all'energia molare interna del vapore di benzene a 100 °C.

Il teorema dell'equipartizione semplifica il calcolo della variazione di energia interna quando si modifica la temperatura di un campione di gas monoatomico ideale. Infatti, dato che il contributo all'energia interna molare di un gas ideale monoatomico (come l'argon) che scaturisce dal moto molecolare è pari a $3/2\ RT$, possiamo concludere che se il gas è riscaldato di ΔT, allora la variazione della sua energia interna molare, ΔU_m, è $\Delta U_m = 3/2\ R\Delta T$. Per esempio, se il gas è scaldato da 20 °C a 100 °C ($\Delta T = +80$ K), l'energia molare interna aumenta di $3/2 \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (80\ \text{K})$, ossia 1,0 kJ·mol^{-1}.

Il calore impiega il moto disordinato delle molecole dell'ambiente, il lavoro quello ordinato. Il teorema dell'equipartizione consente di calcolare i contributi traslazionali e rotazionali all'energia interna del gas ideale. A temperature ordinarie il contributo vibrazionale all'energia è insignificante.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la prima legge della termodinamica afferma che l'energia interna di un sistema isolato è costante. Avete incontrato il concetto di funzione di stato, che vi permette di calcolare la variazione di energia interna sfruttando qualsiasi percorso risulti conveniente tra lo stato iniziale e quello finale. Potete ora apprezzare la differenza tra calore e lavoro a livello molecolare e sapete applicare il teorema dell'equipartizione al calcolo dei diversi contributi all'energia interna.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Enunciare la prima legge della termodinamica e spiegarne le implicazioni (Paragrafi 4B.1 e 4B.2).
- ☐ **2.** Riconoscere quali proprietà di un sistema sono funzioni di stato (Paragrafo 4B.2)
- ☐ **3.** Calcolare la variazione di energia interna dovuta al calore e al lavoro (Autoesame 4B.1).
- ☐ **4.** Calcolare la variazione di energia interna lungo percorsi diversi (Esempio 4B.1).
- ☐ **5.** Applicare il teorema dell'equipartizione per calcolare i contributi all'energia interna di un gas (Autoesame 4B.3).

CAPITOLO 4B Esercizi

4B.1 Si riscalda un campione di gas dentro un cilindro fornendogli 524 kJ di calore, mentre un pistone comprime il gas effettuando su di esso 340 kJ di lavoro. Quale sarà stata la variazione di energia interna durante il processo?

4B.2 In un cilindro equipaggiato di stantuffo un campione gassoso si espande effettuando 171 kJ di lavoro sull'ambiente, mentre si somministrano al gas 242 kJ di calore. (a) Qual è la variazione di energia interna del gas durante il processo? (b) Al completarsi dei cambiamenti descritti, la pressione del gas sarà maggiore o minore?

4B.3 L'energia interna di un sistema che ha assorbito 492 J di calore è aumentata di 982 J. (a) Il sistema ha subito o compiuto lavoro? (b) Quanto lavoro è stato effettuato?

4B.4 (a) Calcolate il lavoro w per un sistema che assorbe 164 kJ di calore nel corso di un processo in cui si ha una variazione di energia interna di +152 kJ. (b) Il lavoro è stato effettuato o subito dal sistema?

4B.5 Un gas ideale racchiuso in un cilindro è stato introdotto in una stufa e ha acquistato 5,50 kJ di energia sotto forma di calore. Se il volume del cilindro è aumentato da 345 mL a 1846 mL contro la pressione atmosferica di 750 Torr, quale variazione dell'energia interna del gas si è verificata?

4B.6 Una stufa elettrica da 100 W (1 W = 1 J·s^{-1}) funziona per 20,0 minuti riscaldando un cilindro contenente un gas. Nel contempo il gas si espande da 1,00 L a 6,00 L contro una pressione atmosferica costante di 0,876 atm. Quale variazione dell'energia interna ha subito il gas?

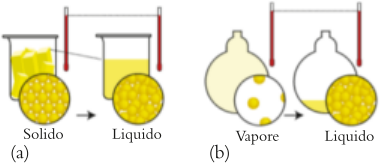
4B.7 Nel cilindro di un motore a scoppio la variazione totale di energia interna prodotta dalla combustione del carburante è −2573 kJ. Il sistema di raffreddamento che circonda il cilindro assorbe 947 kJ di calore. Quanto lavoro può aver compiuto il carburante?

4B.8 Un animale da laboratorio si esercita su una ruota collegata con una puleggia a un peso di massa 275 g. Il lavoro compiuto dall'animale innalza il peso di 1,01 m. Nel contempo l'animale perde 7,8 J di energia sotto forma di calore. (a) Tralasciando eventuali dissipazioni e trattando l'animale come un sistema chiuso, qual è la variazione di energia interna dell'animale? (b) Quale sarebbe la variazione di energia se l'esperimento avvenisse in una stazione spaziale con gravità nulla, anziché sulla Terra?

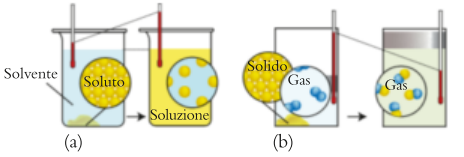
4B.9 In un processo adiabatico non vi sono scambi di energia sotto forma di calore. Dite se ciascuno degli enunciati che seguono, concernenti un processo adiabatico in un sistema chiuso, è sempre vero, sempre falso o vero in certe condizioni (specificandole): (a) $\Delta U = 0$; (b) $q = 0$; (c) $q < 0$; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

4B.10 Dite se ciascuno degli enunciati che seguono, concernenti un processo a volume costante in un sistema chiuso, è sempre vero, sempre falso o vero in certe condizioni (specificandole): (a) $\Delta U = 0$; (b) $w = 0$; (c) $w < 0$; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

4B.11 Ciascuna delle figure in basso costituisce una rappresentazione molecolare di un sistema che subisce una trasformazione a temperatura costante. In ciascun caso, indicate se il calore è assorbito o emesso dal sistema, se il lavoro di espansione viene compiuto dal o sul sistema e prevedete i segni di q e w.



4B.12 Ciascuna delle figure che seguono costituisce una rappresentazione molecolare di un sistema che subisce una trasformazione. In ciascun caso, indicate se il calore è assorbito o emesso dal sistema, se il lavoro di espansione viene compiuto dal o sul sistema e prevedete i segni di q e w.



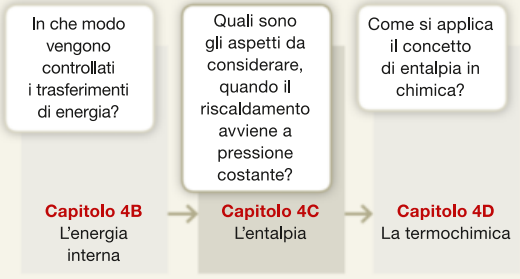
4B.13 Calcolate il lavoro relativo a ciascuno dei seguenti processi, che coinvolgono un campione di gas entro un cilindro dotato di pistone e inizialmente caratterizzato da $T = 305$ K, $P = 1{,}79$ atm, $V = 4{,}29$ L: (a) espansione irreversibile contro pressione esterna di 1,00 atm, fino al volume di 6,52 L; (b) espansione isoterma reversibile fino al volume di 6,52 L.

4B.14 Un campione di gas racchiuso in un cilindro del volume di 3,42 L a 298 K e 2,57 atm si espande fino a 7,39 L seguendo due percorsi differenti. Il percorso A è un'espansione isoterma e reversibile. Il percorso B presenta due tappe successive. Nella prima si raffredda il gas a volume costante fino a 1,19 atm. Nella seconda si riscalda il gas, lasciandolo espandere contro pressione esterna costante di 1,19 atm fino al volume di 7,39 L. Calcolate il lavoro relativo ai due percorsi.

4B.15 Calcolate il contributo del moto molecolare all'energia molare interna di $CH_4(g)$ a 25 °C. Trascurate le vibrazioni.

4B.16 Calcolate il contributo del moto molecolare all'energia molare interna di $N_2(g)$ a 25 °C. Trascurate le vibrazioni.

CAPITOLO 4C
L'entalpia



Se le pareti del sistema sono rigide, il suo volume resta costante anche se altre trasformazioni possono aver luogo, per cui non compie lavoro di espansione. Se sappiamo, inoltre, che il sistema non compie lavoro non espansivo (per esempio, non fa un lavoro elettrico), allora la variazione dell'energia interna del sistema è uguale all'energia fornita in forma di calore ($\Delta U = q_V$, dove la V indica che si tratta di un processo a volume costante). In chimica, però, molte reazioni si svolgono in recipienti aperti all'atmosfera e, perciò, avvengono alla pressione costante di 1 atm circa. Sistemi di questo tipo sono liberi di espandersi o di contrarsi e, se si sviluppa un gas, esso deve respingere, per potersi espandere, l'atmosfera circostante: ciò comporta lavoro, anche in assenza di un vero e proprio stantuffo. Ci serve quindi un'altra funzione di stato, che permetta di seguire le variazioni energetiche a pressione costante tenendo automaticamente in conto le perdite di energia sotto forma di lavoro di espansione durante il trasferimento di calore.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'entalpia è un concetto ricorrente in chimica, che si incontra quando si discutono le trasformazioni a pressione costante, ed è alla base della termochimica.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo si presuppone che vi siano familiari l'energia interna e la capacità termica (Capitoli 4A e 4B). Si assume inoltre che conosciate il teorema di equipartizione (Capitolo 4B).

4C.1 Il trasferimento del calore a pressione costante

La funzione di stato che consente di tener traccia delle perdite energetiche in forma di lavoro di espansione durante i trasferimenti di calore a pressione costante (o degli incrementi di energia, nel caso in cui il processo sia una compressione) si chiama **entalpia**, H:

$$H = U + PV \qquad (1)$$

dove U, P e V denotano energia interna, pressione e volume del sistema. Possiamo osservare che l'entalpia è una funzione di stato notando che lo sono anche U (in base alla prima legge), P e V, per cui $H = U + PV$ deve essere anch'essa tale. Ora dimostreremo che in base a questa definizione *la variazione di entalpia di un sistema è uguale al calore rilasciato o assorbito a pressione costante.*

COME SI FA?

Consideriamo un processo a pressione costante per il quale la variazione dell'energia interna sia ΔU e quella del volume ΔV. Segue dalla definizione dell'entalpia (Equazione 1) che la variazione entalpica è

$$\text{a pressione costante: } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (2)$$

Applichiamo ora $\Delta U = q + w$, dove q sia l'energia fornita al sistema come calore e w quella fornita come lavoro. Di conseguenza:

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

Ora supponiamo che il sistema non possa eseguire lavoro che non sia di tipo espansivo. In questo caso applichiamo l'Equazione 3 del Capitolo 4A ($w = -P_{ex}\Delta V$) per calcolare il lavoro, da cui:

$$\Delta H = q - P_{ex}\Delta V + P\Delta V$$

Infine, essendo il sistema aperto all'atmosfera, la sua pressione uguaglia quella esterna, per cui $P_{ex} = P$ e i due ultimi termini si elidono, lasciando solamente $\Delta H = q$.

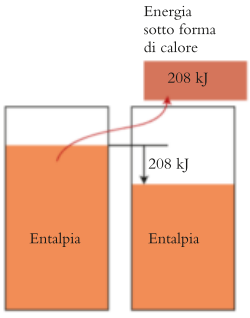


Figura 4C.1 L'entalpia di un sistema è in qualche modo simile all'altezza dell'acqua in un serbatoio. Quando una reazione esotermica libera 208 kJ di calore a pressione costante, il livello del «serbatoio» si abbassa di 208 kJ e $\Delta H = -208$ kJ.

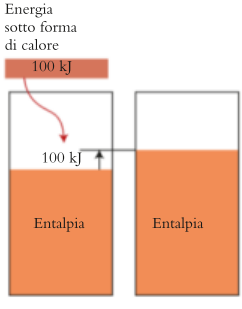


Figura 4C.2 Se una reazione endotermica assorbe 100 kJ di calore a pressione costante, il livello nel «serbatoio» dell'entalpia si innalza di 100 kJ, e $\Delta H = +100$ kJ.

Abbiamo dimostrato che per un sistema che sia in grado di lavorare solo tramite espansione contro una pressione costante,

a pressione costante e in assenza di lavoro non espansivo: $\Delta H = q$ (3)

Questa equazione è spesso scritta in forma $\Delta H = q_p$, dove il pedice P indica che l'espansione è svolta contro una pressione costante. Essa implica che, svolgendosi le reazioni chimiche tipicamente a pressione costante in recipienti esposti all'atmosfera, il calore che esse cedono o acquistano uguaglia la variazione di entalpia del sistema. Ne consegue che, se studiamo una reazione in un calorimetro aperto all'atmosfera, allora il calore che essa rilascia o assorbe può essere posto uguale alla variazione di entalpia che accompagna la reazione. Per esempio, se una reazione libera 1,25 kJ di calore in questo tipo di calorimetro, potremo scrivere $\Delta H = q_p = -1{,}25$ kJ.

Trasferendo energia in forma di calore a un sistema a pressione costante se ne *aumenta* l'entalpia nella stessa misura. Se, al contrario, l'energia abbandona sotto forma di calore un sistema a pressione costante, l'entalpia del sistema *diminuisce* nella stessa misura. Per fare un esempio, la formazione dello ioduro di zinco dagli elementi, $Zn(s) + I_2(s) \rightarrow ZnI_2(s)$, è una reazione esotermica che (a pressione costante) libera nell'ambiente 208 kJ di calore per ogni mole di ZnI_2 formata. Dato che nel corso della reazione l'entalpia della miscela di reazione è diminuita di 208 kJ, si può riportare $\Delta H = -208$ kJ (Figura 4C.1). I processi endotermici assorbono calore, quindi, se si discioglie nitrato di ammonio nell'acqua, l'entalpia del sistema aumenta (Figura 4C.2). In altri termini, a pressione costante:

per le reazioni esotermiche: $\Delta H < 0$
per le reazioni endotermiche: $\Delta H > 0$

Autoesame 4C.1A In una certa reazione esotermica svoltasi a pressione costante hanno abbandonato il sistema 50 kJ di calore, mentre 20 kJ lo hanno abbandonato sotto forma di lavoro espansivo. Qual è il valore di (a) ΔH, (b) ΔU del processo?

[*Risposta*: (a) −50 kJ; (b) −70 kJ]

Autoesame 4C.1B In una certa reazione endotermica svoltasi a pressione costante sono entrati nel sistema 30 kJ di calore. I prodotti occupano un volume minore dei reagenti e nel sistema sono penetrati 40 kJ di energia sotto forma di lavoro effettuato dall'atmosfera esterna, che lo ha compresso. Qual è il valore di (a) ΔH, (b) ΔU del processo?

L'entalpia è una funzione di stato. La variazione di entalpia di un sistema è uguale al calore scambiato dal sistema a pressione costante. Per un processo endotermico $\Delta H > 0$; per un processo esotermico $\Delta H < 0$.

4C.2 La capacità termica a volume o a pressione costante

Come si è chiarito nel Capitolo 4A, la capacità termica C di una sostanza è la costante di proporzionalità tra il calore fornito alla sostanza e l'innalzamento di temperatura che ne risulta ($q = C\Delta T$). Tale aumento, tuttavia, e quindi anche la capacità termica, dipendono dalle condizioni in cui ha luogo il riscaldamento, perché a pressione costante una parte del calore, anziché servire ad aumentare la temperatura del sistema, serve a compiere lavoro espansivo. Ciò impone di affinare la definizione della capacità termica.

A condizione che non si esegua altro lavoro se non quello di tipo espansivo e che non avvengano altri cambiamenti, il calore trasferito a volume costante si identifica con la variazione dell'energia interna, $\Delta U = q$. Possiamo combinare questa uguaglianza con $C = q/\Delta T$ e definire la **capacità termica a volume costante**, C_V, come

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \qquad \textbf{(4a)}$$

In modo simile, poiché il calore trasferito a pressione costante si identifica con la variazione di entalpia, ΔH, possiamo definire la **capacità termica a pressione costante**, C_p, come

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad \textbf{(4b)}$$

Le capacità termiche molari coincidono con il rapporto tra le suddette quantità e la quantità di sostanza in gioco, e si denotano $C_{V,\mathrm{m}}$ e $C_{P,\mathrm{m}}$.

Riflessione Quale ritenete che sia più grande, per una data sostanza, tra $C_{V,\mathrm{m}}$ e $C_{P,\mathrm{m}}$?

Le capacità termiche a volume e a pressione costante di una sostanza solida sono simili, e altrettanto vale per i liquidi; non, però, per i gas. La differenza dipende dal fatto che i gas si espandono molto di più dei solidi e dei liquidi per effetto del riscaldamento, per cui riscaldando un gas a pressione costante si perde più energia sotto forma di lavoro di quanta non se ne perda riscaldando un liquido o un solido. È possibile formulare una relazione quantitativa semplice tra C_p e C_V per un gas ideale.

COME SI FA?

Nel caso del gas ideale, la quantità PV che compare nella definizione di entalpia, $H = U + PV$ si può sostituire con nRT, perciò $H = U + nRT$. Riscaldando un campione di gas ideale mutano l'entalpia, l'energia interna e la temperatura, e di conseguenza

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

La capacità termica a pressione costante può dunque essere espressa come

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

Per ricavare la relazione tra le due capacità termiche molari, basta dividere questa espressione per n.

I calcoli appena eseguiti mostrano che le due capacità termiche molari del gas ideale sono correlate da

$$C_{P,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R \qquad \textbf{(5)}$$

A titolo di esempio diremo che la capacità termica molare a volume costante dell'argon è 12,8 $\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$, per cui il corrispondente valore a pressione costante sarà (12,8 + 8,3) $\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$ = 21,1 $\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$: una differenza del 65%. La capacità termica a pressione costante è maggiore di quella a volume costante, poiché nel primo caso non tutto il calore fornito è utilizzato per innalzare la temperatura: parte ritorna all'ambiente sotto forma di lavoro di espansione e $C = q/\Delta T$ è maggiore (essendo ΔT più piccolo) che a volume costante (dove tutta l'energia è impiegata per aumentare la temperatura del sistema).

La capacità termica molare del gas ideale a pressione costante è maggiore di quella a volume costante; le due grandezze sono correlate dall'Equazione 5.

4C.3 L'origine molecolare della capacità termica dei gas

Possiamo evidenziare come i valori delle capacità termiche dipendano dalle proprietà molecolari sfruttando il teorema dell'equipartizione (Capitolo 4B). Questo teorema implica che l'energia interna molare del gas ideale monoatomico alla temperatura T sia $U_\mathrm{m} = 3/2\ RT$, e che la modificazione della temperatura in misura di ΔT causi una variazione dell'energia interna pari a $\Delta U_\mathrm{m} = 3/2\ R\Delta T$. Ne consegue che la capacità termica molare a volume costante è

$$\text{per un gas monoatomico: } C_{V,\mathrm{m}} = \frac{\Delta U_\mathrm{m}}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R$$

ossia circa 12,5 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, in accordo con il valore stabilito per via sperimentale. Dall'Equazione 5 ($C_{P,m} = C_{V,m} + R$), la capacità termica molare di un gas ideale a pressione costante è

$$\text{per un gas monoatomico: } C_{P,m} = \tfrac{3}{2}R + R = \tfrac{5}{2}R$$

Si noti che per un gas ideale monoatomico, sia C_P sia C_V sono indipendenti dalla temperatura e dalla pressione.

La capacità termica molare dei gas a struttura molecolare anziché atomica è più elevata di quella dei gas monoatomici, perché le molecole sono in grado di immagazzinare non solo energia cinetica traslazionale, ma anche energia cinetica rotazionale. Si è visto nel Capitolo 4B che il moto rotazionale delle molecole lineari contribuisce con un'ulteriore RT all'energia interna molare, e quindi per una data variazione di temperatura,

$$\text{per una molecola lineare: } C_{V,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T + R\Delta T}{\Delta T} = \tfrac{5}{2}R$$

Per quanto concerne le molecole non lineari il contributo rotazionale sale a $3/2\ R\Delta T$, per un totale (rotazionale + traslazionale) di $3RT$. Riassumendo, per i gas ideali:

	Atomi	Molecole lineari	Molecole non lineari
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

(In tutti i casi $C_{P,m}$ è stata calcolata da $C_{P,m} = C_{V,m} + R$.) Si noti che la capacità termica molare aumenta con l'aumentare della complessità molecolare. La capacità termica molare delle molecole non lineari è maggiore di quella delle molecole lineari perché le prime sono in grado di ruotare secondo tutte e tre le direzioni dello spazio e non solo secondo due.

Il diagramma della **Figura 4C.3** mostra come la $C_{V,m}$ relativa al vapore di iodio, $I_2(g)$, varia con la temperatura. A temperature molto basse, $C_{V,m} = 3/2R$ perché le molecole si traslano senza ruotare, ma sale a $5/2R$ a temperature superiori, quando diviene possibile la rotazione molecolare. A temperature ancora più alte anche le vibrazioni molecolari incominciano ad assorbire energia, e la capacità termica si eleva ulteriormente fino a $7/2R$. A 298 K il valore sperimentale è equivalente a $3{,}4R$.

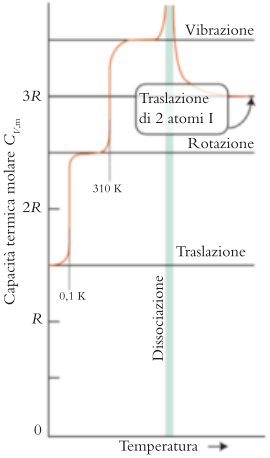


Figura 4C.3 La variazione della capacità termica molare del vapore di iodio a volume costante. La traslazione concorre sempre a formare la capacità termica anche a temperature molto basse; con l'innalzarsi della temperatura oltre 0,05 K incomincia a concorrere la rotazione, mentre le vibrazioni molecolari contribuiranno solamente a temperature molto elevate (sopra i 310 K circa; per la maggior parte delle molecole occorrono temperature molto più elevate). Quando la molecola si dissocia, la capacità termica diviene elevatissima durante la dissociazione, ma poi si assesta su un valore caratteristico di 2 moli di atomi I, i quali subiscono solamente la traslazione.

ESEMPIO 4C.1 **Il calcolo delle variazioni di entalpia in seguito al riscaldamento del gas ideale**

Quando le prime mongolfiere solcarono i cieli nel diciottesimo secolo, suscitarono un notevole interesse per le proprietà dei gas. Si calcolino la temperatura finale e la variazione dell'energia interna quando si trasferiscono come calore 500 J di energia a 0,900 mol $O_2(g)$ a 298 K e 1,00 atm (a) a pressione costante; (b) a volume costante. Si consideri il gas ideale.

PREVISIONE Prevediamo che la temperatura debba elevarsi di più riscaldando a volume costante che a pressione costante, perché nel secondo caso una parte dell'energia serve a espandere il sistema. Tutto ciò, a sua volta, suggerisce che l'aumento di entalpia debba essere maggiore a volume costante che a pressione costante.

STRATEGIA L'ossigeno è una molecola lineare e la sua capacità termica può essere ricavata dal teorema dell'equipartizione; poi si applicherà $q = C\Delta T$ con $C = nC_{V,m}$ o $nC_{P,m}$ per le variazioni, rispettivamente, a volume costante e a pressione costante, per trovare gli incrementi della temperatura. A pressione costante la variazione di entalpia è uguale al calore fornito. A volume costante, si trova la variazione di entalpia calcolando ΔU e poi convertendolo in ΔH mediante la relazione $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$.

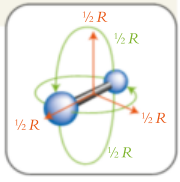
Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'ossigeno si comporti da gas ideale e che non vi sia alcun contributo vibrazionale alla capacità termica.

RISOLUZIONE

Da $C_{V,m} = 5/2R$ e $C_{P,m} = C_{V,m} + R$,

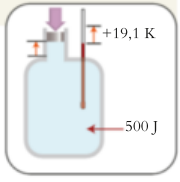
$$C_{V,m} = \tfrac{5}{2}(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) = 20{,}79\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

$$C_{P,m} = \tfrac{7}{2}(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) = 29{,}10\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$



(a) Da $\Delta T = q/n\ C_{P,m}$,

$$\Delta T = \frac{500\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (29{,}10\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})} = +19{,}1\ \text{K}$$



Si trova la temperatura finale.

$$T = 298 + 19{,}1\ \text{K} = 317\ \text{K, ossia } 44\ ^\circ\text{C}$$

Da $\Delta H = q_P$

$$\Delta U = +500\ \text{J}$$

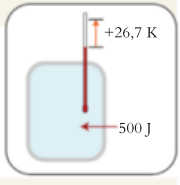
(b) Per trovare ΔH relativo al riscaldamento a volume costante, troviamo la temperatura finale che si raggiunge a volume costante:

Da $\Delta T = q/n\ C_{V,m}$,

$$\Delta T = \frac{500\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})} = +26{,}7\ \text{K}$$

Si trova la temperatura finale:

$$T = 298 + 26{,}7\ \text{K} = 325\ \text{K, ossia } 52\ ^\circ\text{C}$$



Quando 500 J sono trasferiti a volume costante,

$$\Delta U = q = +500\ \text{J}$$

Ora si converte tale variazione di energia interna in una variazione di entalpia, applicando la relazione $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$:

$$\Delta H = 500\ \text{J} + (0{,}900\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (26{,}7\ \text{K}) = +700\ \text{J}$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'aumento di temperatura e la variazione di entalpia sono minori a pressione costante che a volume costante.

Autoesame 4C.2A Calcolate la temperatura finale e la variazione di entalpia quando si trasferiscono 500 J in forma di calore a 0,900 mol Ne(g) a 298 K e 1,00 atm (a) a pressione costante; (b) a volume costante. Si consideri il gas ideale.
[*Risposta*: (a) 325 K, 500 J; (b) 343 K, 837 J]

Autoesame 4C.2B Calcolate la temperatura finale e la variazione dell'energia interna quando si trasferiscono 1,20 kJ in forma di calore a 1,00 mol H_2(g) a 298 K e 1,00 atm (a) a volume costante; (b) a pressione costante. Si consideri il gas ideale.

Esercizi correlati 4C.3, 4C.4

La rotazione richiede energia e si risolve per le molecole complesse in una più elevata capacità termica; il teorema dell'equipartizione serve a stimare la capacità termica molare dei gas a struttura molecolare.

4C.4 L'entalpia dei cambiamenti fisici

Nei solidi e nei liquidi le molecole sono trattenute insieme dalle attrazioni intermolecolari. Un cambiamento di stato nel quale le attrazioni tra molecole si riducano, come la fusione o la vaporizzazione, richiede energia e ha, pertanto, carattere endotermico. I cambiamenti di stato che accrescono il contatto molecolare, come la condensazione o il congelamento, sono esotermici perché, quando le molecole si avvicinano, le interazioni divengono più intense. Dato che, in genere, i cambiamenti di stato hanno luogo a pressione costante, identifichiamo il calore trasferito con la variazione di entalpia della sostanza in esame.

A una data temperatura, la fase di vapore di una sostanza possiede energia superiore, e quindi entalpia superiore, rispetto alla fase liquida. La differenza di entalpia molare tra gli stati di vapore e di liquido di una sostanza prende il nome di **entalpia di vaporizzazione**, ΔH_{vap}:

$$\Delta H_{vap} = H_m(\text{vapore}) - H_m(\text{liquido}) \qquad (6)$$

Per la maggior parte delle sostanze l'entalpia di vaporizzazione muta di poco con la temperatura. Per quanto concerne l'acqua al punto di ebollizione, 100 °C, $\Delta H_{vap} = 40{,}7\ \text{kJ·mol}^{-1}$; a 25 °C, invece, $\Delta H_{vap} = 44{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Il secondo valore indica che per vaporizzare 1,00 mol $H_2O(l)$, corrispondenti a 18,02 g di acqua, a 25 °C e a pressione costante, occorre fornire 44,0 kJ di energia sotto forma di calore.

Autoesame 4C.3A Si è riscaldato a 80 °C (punto di ebollizione) un campione di benzene, C_6H_6. Il riscaldamento è stato protratto fino a fornire 15,4 kJ e come conseguenza 39,1 g di benzene bollente sono vaporizzati. Qual è l'entalpia di vaporizzazione del benzene al punto di ebollizione?

[*Risposta*: 30,8 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 4C.3B Con lo stesso mezzo si sono riscaldati 23 g di etanolo, C_2H_5OH, fino al punto di ebollizione, constatando che per vaporizzare tutto il campione sono serviti 22 kJ. Quale risulta l'entalpia di vaporizzazione dell'etanolo al punto di ebollizione?

La Tabella 4C.1 riporta l'entalpia di vaporizzazione di un certo numero di sostanze. Sono tutti valori positivi, il che rende superfluo riportarne il segno. Si noterà che i composti caratterizzati da intense forze intermolecolari, quali i legami a idrogeno, tendono a manifestare l'entalpia di vaporizzazione più elevata. È una correlazione facilmente comprensibile, perché l'entalpia di vaporizzazione misura l'energia necessaria a separare le molecole contro le attrazioni tipiche dello stato liquido, per portarle allo stato libero tipico del vapore. Nei grafici dell'energia potenziale associati alle interazioni intermolecolari,

Tabella 4C.1
Entalpie standard delle trasformazioni fisiche*

Sostanza	Formula	Punto di congelamento, T_b/K	$\Delta H_{fus}°/(\text{kJ·mol}^{-1})$	Punto di ebollizione, T_b/K	$\Delta H_{vap}°/(\text{kJ·mol}^{-1})$
Acetone	CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1
Acqua	H_2O	273,2	6,01	373,2	40,7
					(44,0 a 25 °C)
Ammoniaca	NH_3	195,4	5,65	239,7	23,4
Argon	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
Benzene	C_6H_6	278,6	10,59	353,2	30,8
Elio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
Etanolo	C_2H_5OH	158,7	4,60	351,5	43,5
Mercurio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
Metano	CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
Metanolo	CH_3OH	175,2	3,16	337,8	35,3

* I valori corrispondono alla temperatura della transizione di stato. L'apice ° indica che la transizione ha luogo a 1 bar e che la sostanza è pura (vale a dire, i valori si riferiscono agli stati standard; vedi Capitolo 4D).

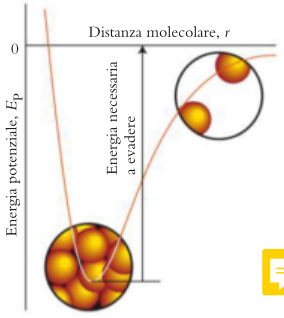


Figura 4C.4 L'energia potenziale delle molecole diminuisce quando esse si avvicinano per effetto delle attrazioni intermolecolari e poi torna a innalzarsi se vengono costrette in poco spazio. La distanza intermolecolare media in un liquido corrisponde al minimo di energia. Per sfuggire dalla fase liquida, le molecole devono essere innalzate dal fondo della buca di potenziale fino all'energia della porzione orizzontale del ramo destro della curva.

come quello di Figura 4C.4, l'entalpia della sostanza allo stato liquido, quando le interazioni molecolari sono forti, è correlata con la profondità della buca di potenziale. L'entalpia dello stato di vapore, dove le interazioni sono pressoché insignificanti, corrisponde alla porzione orizzontale della curva, a destra. Una sostanza dotata di elevata entalpia molare di vaporizzazione mostra una buca di potenziale intermolecolare profonda, segno appunto di intense attrazioni intermolecolari.

La variazione di entalpia molare che accompagna la fusione è detta **entalpia di fusione**, ΔH_{fus} della sostanza:

$$\Delta H_{fus} = H_m(\text{liquido}) - H_m(\text{solido}) \quad (7)$$

La fusione, fatta eccezione solamente per l'elio, è endotermica, e ciò rende positive tutte le entalpie di fusione (a eccezione del caso specificato) per cui sono riportate senza il segno (vedi Tabella 4C.1). A 0 °C l'entalpia di fusione dell'acqua è 6,01 kJ·mol^{-1}: per far fondere 1,0 mol H_2O(s) (18 g di ghiaccio) a 0 °C occorre fornire 6,01 kJ di calore. La vaporizzazione di una uguale quantità di acqua ne richiede molto di più (oltre 40 kJ). All'atto della fusione le molecole posso muoversi liberamente, ma poiché allo stato liquido rimangono vicine quasi quanto lo sono allo stato solido, le loro interazioni reciproche mantengono all'incirca la stessa forza (Figura 4C.5).

L'**entalpia di congelamento** è la variazione dell'entalpia molare che accompagna la solidificazione del liquido. Essendo l'entalpia una funzione di stato, l'entalpia di un campione di acqua dopo il congelamento e la successiva fusione deve risultare identica a quella posseduta prima del congelamento. Pertanto, l'entalpia di congelamento di una sostanza è uguale alla sua entalpia di fusione cambiata di segno. Per l'acqua a 0 °C l'entalpia di congelamento ammonta a −6,01 kJ·mol^{-1}, in quanto, mentre 1 mol H_2O(l) solidifica, *si liberano* 6,01 kJ di calore. In generale per ricavare la variazione entalpica di un processo inverso basterà cambiare di segno quella relativa al processo diretto:

$$\Delta H_{\text{processo inverso}} = -\Delta H_{\text{processo diretto}} \quad (8)$$

Tale relazione è illustrata dalla Figura 4C.6.

La **sublimazione** è la trasformazione diretta di un solido nel proprio vapore. Nelle mattinate fredde e asciutte il gelo scompare per sublimazione del ghiaccio a vapor d'acqua. Anche il diossido di carbonio solido sublima, ed è il motivo per cui lo si chiama «ghiaccio secco». D'inverno, su Marte, il diossido di carbonio solido si deposita come gelo ai poli, per poi sublimare quando sopraggiunge la debole estate (Figura 4C.7). L'**entalpia di sublimazione**, ΔH_{subl}, è la variazione di entalpia molare che accompagna la sublimazione:

$$\Delta H_{subl} = H_m(\text{vapore}) - H_m(\text{solido}) \quad (9)$$

Essendo l'entalpia una funzione di stato, l'entalpia di sublimazione di una sostanza sarà uguale sia che la trasformazione abbia luogo in un solo tempo (direttamente da solido a gas) sia che si svolga in due tempi, passando prima per il liquido. L'entalpia di sublimazione di una sostanza deve essere dunque uguale

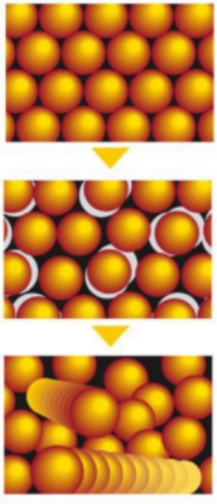


Figura 4C.5 La fusione è un processo endotermico. Le molecole di un campione solido vibrano attorno a posizioni ordinate (in alto), ma, acquistando energia, esse incominciano ad aprirsi la strada tra le proprie vicine (al centro). Infine il solido muta completamente in liquido, e le molecole sono mobili e disordinate (in basso).

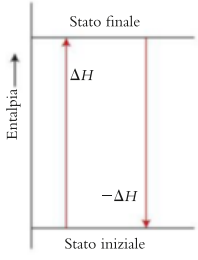


Figura 4C.6 La variazione entalpica del processo inverso ha lo stesso valore e segno contrario rispetto al processo diretto alla stessa temperatura.

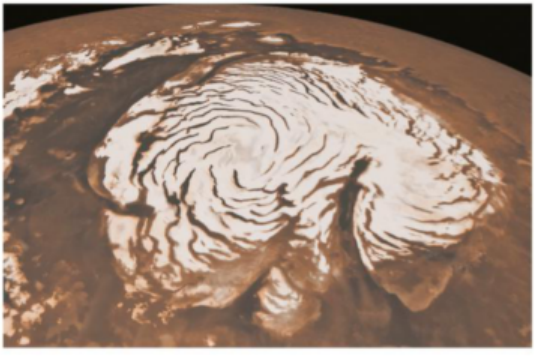


Figura 4C.7 Le calotte di ghiaccio polari di Marte si estendono e regrediscono a seconda delle stagioni. Sono costituite prevalentemente da diossido di carbonio solido e si formano per trasformazione diretta del gas nel solido, così come scompaiono per sublimazione. Pur essendo in una certa misura presente nelle calotte il ghiaccio propriamente detto, la temperatura su Marte non si innalza mai abbastanza da farlo fondere. Su Marte il ghiaccio è semplicemente una roccia come le altre. (NASA/JPL-Caltech/MSSS.)

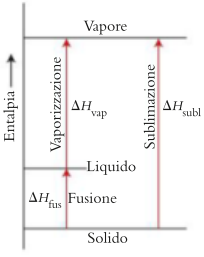


Figura 4C.8 Dato che l'entalpia è una funzione di stato, l'entalpia di sublimazione è esprimibile come somma dell'entalpia di fusione e dell'entalpia di vaporizzazione a pari temperatura.

alla somma delle entalpie di fusione e di vaporizzazione, sempre che queste siano misurate alla stessa temperatura (Figura 4C.8):

$$\Delta H_{subl} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad (10)$$

Autoesame 4C.4A A 25 °C l'entalpia di fusione del sodio metallico è 2,6 kJ·mol^{-1}, e l'entalpia di sublimazione del sodio solido 101 kJ·mol^{-1}. Qual è l'entalpia di vaporizzazione del sodio a 25 °C?

[*Risposta*: 98 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 4C.4B A 25 °C l'entalpia di vaporizzazione del metanolo è 38 kJ·mol^{-1} e quella di fusione, alla stessa temperatura, 3 kJ·mol^{-1}. A quanto ammonta l'entalpia di sublimazione del metanolo alla temperatura suddetta?

La variazione di entalpia di una reazione inversa è l'opposto di quella corrispondente alla reazione diretta. Le variazioni entalpiche possono essere sommate per ricavare il valore corrispondente al processo complessivo.

4C.5 Le curve di riscaldamento

L'entalpia di fusione e quella di vaporizzazione influiscono sull'aspetto della *curva di riscaldamento* delle sostanze; una **curva di riscaldamento** mostra graficamente la variazione della temperatura di un campione riscaldato a velocità costante e a pressione costante, quindi aumentandone a ritmo costante l'entalpia (Scheda 4C.1).

SCHEDA 4C.1 Come facciamo a sapere... la forma della curva di riscaldamento?

Per generare una curva di riscaldamento si ricorre di norma a una delle due tecniche descritte qui di seguito. Nell'*analisi termica differenziale* (DTA) in due distinti pozzetti, entro un grande blocco di acciaio, si introducono masse uguali del campione e di un materiale di riferimento che non subisca cambiamenti di stato, per esempio Al_2O_3 (che fonde ad altissima temperatura). Il blocco metallico funge da dissipatore del calore (Figura 1). La grandezza del blocco di acciaio consente di riscaldare campione e materiale di riferimento allo stesso, lento, ritmo, registrando il processo. In ciascun pozzetto, così come nel corpo del blocco metallico, sono disposte delle termocoppie, per monitorare le variazioni di temperatura. Si riscalda gradualmente il blocco metallico confrontando le temperature del campione e del

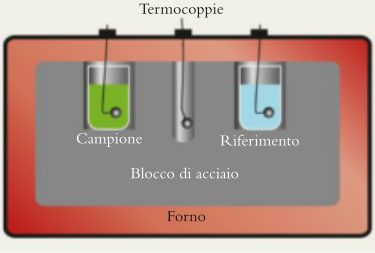


Figura 1 In un'apparecchiatura per l'analisi termica differenziale si dispongono il campione e il materiale di riferimento nello stesso grande serbatoio di calore metallico. Le variazioni di capacità termica del campione risultano dalle differenze di temperatura registrate mentre si riscaldano i due materiali con la stessa velocità.

(*segue*)

SCHEDA 4C.1 (*continua*)

materiale di riferimento. Se la temperatura del campione si arresta, mentre quella del riferimento continua a salire, si genera un segnale elettrico, il quale indica che nel campione ha luogo un processo endotermico, per esempio un cambiamento di stato. Il risultato dell'analisi termica differenziale è un *termogramma*, che mostra la temperatura dei cambiamenti di stato sotto forma di picchi in corrispondenza delle temperature di transizione.

Nella *calorimetria differenziale a scansione* (DSC) si consegue una precisione maggiore. Il dispositivo è simile a quello dell'analisi DTA, con la differenza che campione e riferimento vengono collocati in bagni distinti, riscaldati individualmente (**Figura 2**). Si fa in modo da mantenere uguale la temperatura dei due materiali mediante il riscaldamento differenziale: la minima differenza di temperatura tra campione e riferimento agisce su un interruttore che invia più o meno energia al campione allo scopo di mantenerne la temperatura allo stesso livello. Se la capacità termica del campione supera quella di riferimento, occorre fornire l'energia alla cella del campione a ritmo superiore. Se nel campione si verifica un cambiamento di stato, occorrerà fornirgli una considerevole quantità di energia fino a quando non si sia completato il cambiamento di stato e la temperatura non ricominci a salire.

Il risultato del calorimetro differenziale a scansione è una misura della potenza (tasso temporale di somministrazione dell'energia) fornita alla cella del campione. Il termogramma riportato nella **Figura 3** mostra un picco verso il basso che segnala il cambiamento di stato. Il termogramma non rassomiglia granché a una curva di riscaldamento, ma contiene tutta l'informazione necessaria e si trasforma con facilità nella curva consueta.

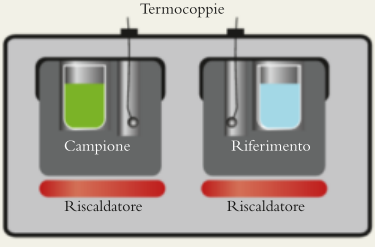


Figura 2 Nel calorimetro differenziale a scansione il campione e il materiale di riferimento sono riscaldati in serbatoi di calore separati ma identici. La temperatura del campione e quella del materiale di riferimento sono mantenute uguali mediante la variazione dell'energia fornita ai due riscaldatori. Il risultato è dato dalla differenza di potenza in funzione del calore aggiunto.

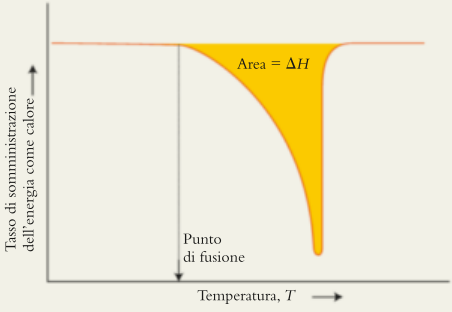


Figura 3 Il termogramma fornito da un calorimetro differenziale a scansione. Il picco verso il basso indica un cambiamento endotermico di stato del campione (in questo caso, una fusione), e la temperatura a cui si presenta tale picco indica il punto di fusione.

Consideriamo quello che accade riscaldando un campione di ghiaccio freddissimo. Come si vede nella **Figura 4C.9**, dapprima la sua temperatura si innalza regolarmente; nonostante siano ancora bloccate nella massa solida, le sue molecole oscillano sempre più vigorosamente intorno alle posizioni medie. Tuttavia, una volta raggiunto il punto di fusione, le molecole possiedono energia sufficiente a scorrere le une rispetto alle altre. A questa temperatura, l'energia ag-

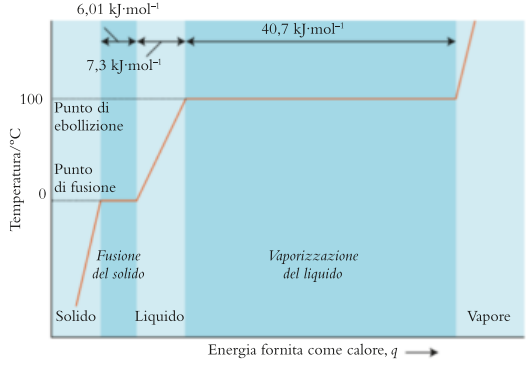


Figura 4C.9 La curva di riscaldamento dell'acqua. Fornendo calore la temperatura del solido aumenta e, al punto di fusione, la temperatura rimane costante, perché tutto il calore acquisito serve a fondere il campione. Quando è stato fornito il calore sufficiente a far fondere tutto il solido, la temperatura ricomincia a salire. Essendo la capacità termica del liquido maggiore rispetto a quella del solido, la sua curva di raffreddamento mostra una pendenza minore rispetto a quella del solido.

giunta serve a prevalere sulle forze attrattive tra le molecole. Mentre continua il riscaldamento, dunque, la temperatura rimane costante al punto di fusione fino a quando il ghiaccio non sia fuso per intero. Solo allora la temperatura riprende a salire, e l'innalzamento procede fino al punto di ebollizione. Qui la temperatura si arresta nuovamente, perché ora le molecole dell'acqua hanno acquistato energia sufficiente a sfuggire allo stato di vapore, e tutto il calore fornito serve a realizzare questa fuga. Una volta che il campione sia evaporato, continuando a riscaldare, si innalza la temperatura del vapore.

La maggior parte delle sostanze pure possiede curve di riscaldamento simili a quella mostrata nella Figura 4C.9. Tuttavia, se l'aumento di temperatura è molto rapido, l'ebollizione può iniziare soltanto alcuni gradi al di sopra del punto di ebollizione. Questo fenomeno è chiamato *surriscaldamento*. Analogamente, quando un campione viene raffreddato molto rapidamente, la temperatura può scendere al di sotto del punto di fusione per un certo tempo, prima che la inizi solidificazione, in un processo definito *sottoraffreddamento* (o sopraffusione).

Maggiore è la pendenza della curva di riscaldamento, e minore è la capacità termica di una sostanza. La curva di riscaldamento dell'acqua liquida, per esempio, ha pendenza inferiore a quella del solido e del vapore corrispondenti; questo significa che il liquido presenta capacità termica maggiore delle altre due fasi. L'elevata capacità termica dell'acqua liquida è dovuta in larga misura all'esteso reticolo di legami a idrogeno che sopravvive nel liquido. Le molecole sono congiunte da legami a idrogeno intermolecolari, e le vibrazioni di questi legami relativamente deboli possono assumere energia più facilmente dei rigidi legami chimici tra gli atomi.

Al punto di fusione e al punto di ebollizione la temperatura di un campione rimane costante anche se si continua a fornirgli calore. La pendenza della curva di riscaldamento è maggiore per le fasi aventi una capacità termica bassa rispetto a quelle aventi una capacità termica più elevata.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che quando un sistema è a pressione costante, conviene focalizzarsi sulle variazioni di entalpia, una grandezza che prende in considerazione il lavoro di espansione. Le variazioni di entalpia sono uguali al calore rilasciato o assorbito a pressione costante. Avete visto come correlare le variazioni di entalpia di processi diretti e inversi, e come calcolare la variazione di entalpia per un processo in più stadi. Ora sapete come vengono riportate le variazioni di entalpia che accompagnano una trasformazione fisica e sapete giustificare i loro valori relativi.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Definire la funzione di stato entalpia (Paragrafo 4C.1).
- ☐ **2.** Interpretare una variazione di entalpia come calore trasferito a pressione costante (Paragrafo. 4C.1).
- ☐ **3.** Correlare le capacità termiche a pressione costante e a volume costante per un gas ideale (Paragrafo 4C.2).
- ☐ **4.** Calcolare la variazione di entalpia che accompagna il riscaldamento di un gas ideale (Esempio 4C.1).
- ☐ **5.** Definire le entalpie di vaporizzazione, fusione e sublimazione (Paragrafo 4C.4).
- ☐ **6.** Interpretare la curva di riscaldamento di una sostanza (Paragrafo 4C.5).

CAPITOLO 4C Esercizi

4C.1 Quale sostanza molecolare prevedete manifesti la maggiore capacità termica molare, NO o NO_2? Perché?

4C.2 Spiegate perché la capacità termica del metano e dell'etano siano diverse e differiscano anche da quella del gas ideale monoatomico. I valori di $C_{P,m}$ sono rispettivamente 35,31 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ per CH_4 e 52,63 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ per C_2H_6.

4C.3 Calcolate la temperatura finale e la variazione di entalpia quando si trasferiscono 765 J di energia in forma di calore a 0,820 mol Kr(g) a 298 K e 1,00 atm (a) a pressione costante; (b) a volume costante. Si consideri il gas ideale.

4C.4 Calcolate la temperatura finale e la variazione di entalpia quando si trasferiscono 1,15 kJ di energia in forma di calore a 0,640 mol Ne(g) a 298 K e 1,00 atm (a) a pressione costante; (b) a volume costante. Si consideri il gas ideale.

4C.5 Prevedete il contributo che arrecano alla capacità termica $C_{V,m}$ i moti molecolari di ciascuno dei seguenti atomi e molecole: (a) HCN; (b) C_2H_6; (c) Ar; (d) HBr. Trascurate i moti di vibrazione.

4C.6 Prevedete il contributo che arrecano alla capacità termica $C_{V,m}$ i moti molecolari di ciascuna delle seguenti molecole: (a) NO; (b) NH_3; (c) HClO; (d) SO_2. Trascurate i moti di vibrazione.

4C.7 (a) Al punto di ebollizione la vaporizzazione di 0,579 mol CH_4(l) richiede 4,76 kJ di calore. Qual è l'entalpia di vaporizzazione del metano? (b) Si è immerso un riscaldatore elettrico in un pallone di etanolo bollente, C_2H_5OH, e in seguito alla somministrazione di 21,2 kJ di energia sono vaporizzati 22,45 g di etanolo. Qual è l'entalpia di vaporizzazione dell'etanolo?

4C.8 (a) Durante il congelamento di 25,23 g di metanolo, CH_3OH, si sono liberati 4,01 kJ di calore. Qual è l'entalpia di fusione del metanolo? (b) Si è vaporizzato un campione di benzene a 25 °C. Fornendo 37,5 kJ di calore, sono vaporizzati 95 g di benzene liquido. Qual è l'entalpia di vaporizzazione del benzene a 25 °C?

4C.9 (a) Calcolate il calore che è necessario fornire a una pentola di rame di massa 500,0 g e contenente 400,0 g d'acqua per aumentare la sua temperatura da 22,0 °C al punto di ebollizione dell'acqua, 100 °C. (b) Quale percentuale del calore fornito è impiegata per aumentare la temperatura dell'acqua? (Vedi Tabella 4A.2.)

4C.10 (a) Calcolate il calore che è necessario fornire a una pentola di acciaio inossidabile di massa 500,0 g e contenente 400,0 g d'acqua per aumentare la sua temperatura da 22,0 °C al punto di ebollizione dell'acqua, 100 °C. (b) Quale percentuale del calore fornito è impiegata per aumentare la temperatura dell'acqua? (c) Confrontate le risposte con quelle date nell'esercizio 4C.9. (Vedi Tabella 4A.2.)

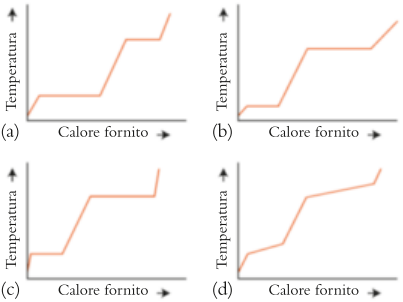
4C.11 Quanto calore è necessario per fondere 80,0 g di ghiaccio a 0,0 °C ottenendo acqua liquida a 20,0 °C? (Vedi Tabelle 4A.2 e 4C.1.)

4C.12 Partendo da 276 g di acqua a 25 °C, quanto calore occorre somministrare per trasformare tutto il liquido in vapore a 100 °C? (Vedi Tabelle 4A.2 e 4C.1.)

4C.13 In un bicchiere contenente 400,0 g di acqua a 45,0 °C si introduce un cubetto di ghiaccio di 50,0 g a 0,0 °C. Quale sarà la temperatura finale del sistema? Supponete che non venga ceduto alcun calore all'ambiente circostante. (Vedi Tabelle 4A.2 e 4C.1.)

4C.14 Introducendo 25,0 g di un metallo a 90,0 °C in 50,0 g di acqua a 25,0 °C la temperatura dell'acqua si innalza a 29,8 °C. Qual è la capacità termica specifica del metallo? (Vedi Tabella 4A.2.)

4C.15 I dati riportati di seguito sono stati raccolti per un nuovo composto utilizzato come cosmetico: $\Delta H_{fus} = 10{,}0$ $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_{vap} = 20{,}0$ $kJ \cdot mol^{-1}$; capacità termica per il solido 30 $J \cdot mol^{-1}$; capacità termica per il liquido = 60 $J \cdot mol^{-1}$; capacità termica per il gas 30 $J \cdot mol^{-1}$. Quale tra le seguenti potrebbe essere la curva di riscaldamento del composto?



4C.16 In base ai dati forniti costruite la curva di riscaldamento del bromo nell'intervallo compreso tra −7,2 °C e 70,0 °C. La capacità termica molare del bromo liquido è 75,69 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, quella del bromo vapore è 36,02 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. L'entalpia di vaporizzazione del bromo liquido è 30,91 $kJ \cdot mol^{-1}$. Il bromo fonde a −7,2 °C e bolle a 58,78 °C.

CAPITOLO **4D**

La termochimica

Quali sono gli aspetti da considerare, quando il riscaldamento avviene a pressione costante?

Come si applica il concetto di entalpia in chimica?

Quali caratteristiche molecolari contribuiscono all'entalpia?

Capitolo 4C L'entalpia → **Capitolo 4D** La termochimica → **Capitolo 4E** I diversi contributi all'entalpia

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La termochimica è una delle principali applicazioni della termodinamica alla chimica, perché permette di determinare il calore liberato delle reazioni e i requisiti perché esse avvengano.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete aver compreso i concetti di entalpia come funzione di stato e di capacità termica a pressione costante (Capitolo 4C). Dovete sapere in che modo si impiega un calorimetro per misurare il calore liberato da una reazione (Capitolo 4A)

Gli stessi principi che abbiamo applicato per discutere le variazioni di entalpia che accompagnano le trasformazioni fisiche (Capitolo 4C) valgono anche per le reazioni chimiche. L'entalpia delle trasformazioni chimiche è importante in molte aree della chimica, come la scelta dei materiali idonei per ottenere buoni combustibili, la progettazione delle fabbriche chimiche, lo studio dei processi biochimici. Spesso è importante conoscere la capacità di una reazione di liberare calore (come quando un combustibile brucia), e la **termochimica** è lo studio dei requisiti termici delle reazioni chimiche.

4D.1 L'entalpia di reazione

Qualunque reazione chimica si accompagna a una variazione di energia, e in genere tale energia è trasferita sotto forma di calore. La reazione completa con l'ossigeno, per esempio, è detta **combustione**, come nella combustione del metano, il componente principale del gas naturale: $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$. La calorimetria prova che bruciando 1,00 mol $CH_4(g)$ si liberano 890 kJ di calore a 298 K e 1 bar, che si riporta così:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -890\ \text{kJ} \qquad \textbf{(A)}$$

Nell'insieme tale espressione è una **equazione termochimica**, cioè un'equazione chimica accompagnata dalla corrispondente variazione di entalpia, detta **entalpia di reazione**. I coefficienti stechiometrici indicano il numero di moli che reagiscono fornendo la variazione entalpica riportata, e quindi, nella fattispecie, la variazione di entalpia è quella risultante dalla reazione completa di 1 mol $CH_4(g)$ e 2 mol $O_2(g)$. Se la stessa reazione si riscrive moltiplicandone tutti i coefficienti per 2, la variazione entalpica sarà doppia, perché ora l'equazione rappresenta la combustione di una quantità di metano doppia:

$$2\ CH_4(g) + 4\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -1780\ \text{kJ}$$

Si noti che, benché la combustione avvenga a temperatura elevata, il valore di ΔH è la differenza tra le entalpie dei prodotti e dei reagenti, misurate entrambe a 298 K.

La prima legge della termodinamica implica che, essendo l'entalpia una funzione di stato, la variazione entalpica di un processo inverso sia l'opposto di quella del processo diretto. La stessa relazione si applica anche per le reazioni chimiche. Per l'inverso della reazione A, per esempio, si può scrivere

$$CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2\ O_2(g) \qquad \Delta H = +890\ \text{kJ}$$

ESEMPIO 4D.1 La determinazione dell'entalpia di reazione in base ai dati sperimentali

Il benzene viene addizionato alla benzina per aumentarne il numero di ottani. Quando 0,113 g di benzene, C_6H_6, bruciano in eccesso di ossigeno in un calorimetro tarato a pressione costante di capacità termica 551 $J \cdot (°C)^{-1}$, la temperatura del calorimetro si innalza di 8,60 °C.

Si formuli l'equazione termochimica per la reazione $2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$.

PREVISIONE Poiché la temperatura si innalza, la reazione è esotermica e quindi ci si attende un DH negativo. Tutti i processi di combustione sono esotermici.

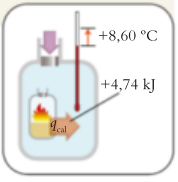
STRATEGIA Il calore rilasciato dalla reazione a pressione costante si calcola dalla variazione di temperatura moltiplicata per la capacità termica del calorimetro. Si utilizza la massa molare di una specie (il benzene) per convertire il calore rilasciato dalla reazione nella entalpia di reazione corrispondente all'equazione termochimica, osservando la quantità di C_6H_6 che reagisce nell'esperimento (da $n = m/M$, dove m è la massa del benzene e M è la sua massa molare) e poi rapportando il calore rilasciato a 2 mol C_6H_6. La massa molare del benzene è 78,12 g·mol^{-1}.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che tutto il calore rilasciato dalla reazione sia assorbito dal calorimetro, senza dissipazioni verso l'ambiente.

RISOLUZIONE

Si trova il calore trasferito al calorimetro da $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$.

$$q_{cal} = [551\ \text{J·(°C)}^{-1}] \times (8{,}60\ \text{°C}) = 551\ \text{J} \times 8{,}60 = 4{,}74\ldots\ \text{kJ}$$

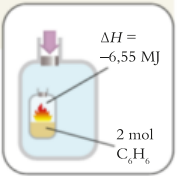


Si calcola la quantità di C_6H_6 che reagisce da $n = m/M$.

$$n = \frac{0{,}113\ \text{g}}{78{,}12\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{0{,}113}{78{,}12}\ \text{mol} = 1{,}45\ldots \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Si calcola ΔH per 2 mol C_6H_6 moltiplicando il calore liberato $q = -q_{cal}$ per (2 mol)/(1,45… × 10^{-3} mol). Essendo la reazione esotermica, la variazione di entalpia è negativa.

$$\Delta H = \overbrace{\frac{2\ \text{mol}}{1{,}45\ldots \times 10^{-3}\ldots\ \text{mol}}}^{\text{adattate a 2 mol}} \times \overbrace{(-4{,}74\ldots\ \text{kJ})}^{q} = -6{,}55 \times 10^{6}\ \text{J} = -6{,}55\ \text{MJ}$$



Possiamo infine scrivere l'equazione termochimica come

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -6{,}55\ \text{MJ}$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'entalpia di reazione è negativa e ciò sta a indicare una reazione esotermica.

Autoesame 4D.1A Quando 0,231 g di fosforo reagiscono con il cloro formando tricloruro di fosforo, PCl_3, in un calorimetro a pressione costante di capacità termica 216 J·(°C)$^{-1}$, la temperatura dello strumento si innalza di 11,06 °C. Scrivete l'equazione termochimica della reazione.

[*Risposta*: 2 P(s) + 3 Cl_2(g) 2 PCl_3(l), $\Delta H = -641$ kJ]

Autoesame 4D.1B Quando 0,338 g di pentano, C_5H_{12}, bruciano in eccesso di ossigeno formando diossido di carbonio e acqua liquida nel medesimo calorimetro adoperato nell'Autoesame 4D.1A, la temperatura si eleva di 76,7 °C. Scrivete l'equazione termochimica della reazione.

Esercizi correlati 4D.3, 4D.4

L'equazione termochimica è un enunciato dell'equazione chimica e dell'entalpia di reazione, cioè della variazione entalpica corrispondente ai quantitativi stechiometrici delle sostanze presenti nell'equazione chimica.

4D.2 La relazione tra ΔH e ΔU

Abbiamo visto che i calorimetri a pressione costante e a volume costante misurano variazioni di due diverse funzioni di stato: a volume costante il calore trasferito si interpreta come ΔU; a pressione costante come ΔH (Capitolo 4C). Può essere necessario, alle volte, convertire in ΔH il valore misurato di ΔU. Non è difficile, per esempio, misurare con la bomba calorimetrica (il cui volume è costante) il calore liberato dalla combustione del glucosio, ma, per servirsi dell'informazione ottenuta nel valutare le variazioni energetiche in campo metabolico, che hanno luogo a pressione costante, occorre conoscere l'entalpia di reazione.

Nel corso delle reazioni che non producono e non consumano gas si compie ben poco lavoro di espansione, e la differenza tra ΔU e ΔH è trascurabile, anzi si può assumere che $\Delta H \approx \Delta U$. Se, invece, la reazione vede la formazione di gas, si compie tanto lavoro per far posto ai prodotti gassosi che la differenza può divenire assolutamente significativa. Ancora una volta ci si può servire della legge del gas ideale per correlare i valori di ΔH e di ΔU nel caso di gas a comportamento ideale.

COME SI FA?

Partiamo dalla definizione $H = U + PV$. Supporremo che la quantità iniziale di molecole del gas ideale sia $n_1(g)$. Poiché per un gas ideale $PV = nRT$, l'entalpia iniziale è

$$H_1 = U_1 + PV_1 = U_1 + n_1(g)RT$$

Completata la reazione, la quantità di molecole di gas ideale prodotta sarà $n_2(g)$, e l'entalpia è perciò

$$H_2 = U_2 + PV_2 = U_2 + n_2(g)RT$$

La differenza è

$$\overbrace{H_2 - H_1}^{\Delta H} = \overbrace{U_2 - U_1}^{\Delta U} + \overbrace{\{n_2(g) - n_1(g)\}}^{\Delta n_{gas}} RT$$

e quindi

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$$

Abbiamo visto che

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} RT \qquad (1)$$

dove $\Delta n_{gas} = n_2(g) - n_1(g)$ è la variazione della quantità di molecole gassose che si verifica nel corso della reazione (positiva per la formazione netta di gas, negativa per il consumo netto). Si noti che, per quelle reazioni che generano gas, ΔH risulta meno negativa (più positiva) di ΔU: a pressione costante si può ricavare meno energia che a volume costante, perché il sistema ne deve adoperare una parte per espandersi, e far posto ai prodotti di reazione. Nelle reazioni che non vedono variazioni della quantità di gas le due grandezze sono pressappoco uguali.

ESEMPIO 4D.2 **La correlazione tra variazione di entalpia e variazione di energia interna per una reazione chimica**

Il glucosio è il principale zucchero nel sangue, e fornisce energia a tutto l'organismo. I dietologi, pertanto, devono studiare le variazioni di entalpia che accompagnano le reazioni a cui tale zucchero prende parte. Un calorimetro a volume costante ha dimostrato che il calore ceduto nella combustione di 1,000 mol di molecole di glucosio mediante la reazione $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$ ammonta a 2559 kJ a 298 K, perciò $\Delta U = -2559$ kJ. Qual è la corrispondente variazione di entalpia?

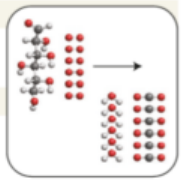
PREVISIONE Poiché si verifica una netta formazione di gas (da 6 a 12 moli) ci si aspetta che ΔH sia meno negativo di ΔU.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che ciascun gas si comporti idealmente.

RISOLUZIONE

Da $\Delta n_{gas} = n_2(g) - n_1(g)$,

$$\Delta n_{gas} = 12\ \text{mol} - 6\ \text{mol} = +6\ \text{mol}$$



Da $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$,

$$\Delta H = -2559\ \text{kJ} + [(6\ \text{mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-3}\ \text{kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})]$$
$$= -2559\ \text{kJ} + 14{,}9\ \text{kJ} = -2544\ \text{kJ}$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'entalpia di reazione è meno negativa dell'energia interna di reazione.

Autoesame 4D.2A L'equazione termochimica relativa alla combustione del cicloesano, C_6H_{12}, è $C_6H_{12}(l) + 9\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$, $\Delta H = -3920$ kJ a 298 K. Qual è la variazione di energia interna relativa alla combustione di 1,00 mol $C_6H_{12}(l)$ a 298 K?

[*Risposta*: $-3{,}91 \times 10^3$ kJ]

Autoesame 4D.2B Nel corso di una ricerca tesa a studiare l'impiego della polvere di alluminio come propellente per razzi (**Figura 4D.1**) si è indagata la reazione $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Al_2O_3(s)$. Si è trovato che a 1000 °C in condizioni di pressione costante 1,00 mol Al produce 3378 kJ di calore. Qual è la variazione di energia interna relativa alla combustione di 1,00 mol Al a 1000 °C?

Esercizi correlati 4D.7, 4D.8

L'entalpia di reazione è meno negativa (più positiva) dell'energia interna di reazione per le reazioni che producono gas; per quelle nelle quali la quantità dei gas rimane immutata le due quantità sono approssimativamente uguali.



Figura 4D.1 Un tecnico ispeziona il propellente solido per un razzo vettore; come combustibile si impiega alluminio in polvere, mescolato con un ossidante disperso in una base polimerica. (George Shelton/NASA.)

4D.3 L'entalpia standard di reazione

Dato che il calore liberato o assorbito da una reazione dipende dallo stato di aggregazione di reagenti e prodotti, quando si calcola l'entalpia di una reazione occorre specificare lo stato di ciascuna sostanza. Per esempio, la combustione dell'etene si presta a essere descritta da due diverse equazioni termochimiche relative a insiemi di prodotti differenti:

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = -1323\ \text{kJ} \quad \textbf{(B)}$$
$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -1411\ \text{kJ} \quad \textbf{(C)}$$

Nella prima reazione l'acqua è prodotta allo stato di vapore, nella seconda allo stato liquido. Nei due casi il calore prodotto è differente. La Tabella 4C.1 mostra che a 25 °C l'entalpia del vapor d'acqua è 44 kJ·mol^{-1} più alta di quella dell'acqua liquida, e questo vuol dire che, se si forma vapor d'acqua, nel sistema rimangono immagazzinati altri 88 kJ (per 2 mol H_2O, **Figura 4D.2**). Se, successivamente, le 2 mol $H_2O(g)$ condensano, quegli 88 kJ vengono rilasciati in forma di calore.

L'entalpia di reazione dipende anche dalle condizioni (per esempio dalla pressione). Le tabelle riportate in questo testo elencano tutte (salvo diversa indicazione) dati relativi a reazioni nelle quali sia i singoli reagenti sia i singoli prodotti si trovano nel proprio **stato standard**, cioè nella rispettiva forma pura alla pressione esatta di 1 bar. Lo stato standard dell'acqua liquida è l'acqua pura a 1 bar, quello del ghiaccio è il ghiaccio puro a 1 bar. Un soluto in una soluzione liquida si trova nel proprio stato standard se è presente in concentrazione di 1 mol·L^{-1}. Il valore standard di una proprietà X (vale a dire il valore di X corrispondente allo stato standard della sostanza) si denota $X°$.

L'**entalpia standard di reazione**, $\Delta H°$, è l'entalpia di reazione quando i reagenti nei propri stati standard si convertono nei prodotti nei propri stati standard. Per fare un esempio, in rapporto alla reazione **C** il valore di $\Delta H° = -1411$ kJ significa che il calore prodotto ammonta a 1411 kJ per mole di $C_2H_4(g)$, quando il gas etene puro a 1 bar reagisce con l'ossigeno puro a 1 bar, fornendo diossido di carbonio puro (gas) a 1 bar e acqua liquida pura, sempre a 1 bar (**Figura 4D.3**). Le entalpie di reazione non mutano moltissimo per effetto della pressione, perciò il valore standard fornisce una buona indicazione della variazione entalpica relativa a pressioni prossime a 1 bar, per esempio a 1 atm.

La maggior parte dei dati termochimici è riferita alla temperatura di 25 °C (più precisamente di 298,15 K). La temperatura non entra nella definizione dello stato standard: si può avere uno stato standard a qualsiasi temperatura; 298,15 K è semplicemente la temperatura più comune che compare nelle tabelle di dati.

O Potrete imbattervi in tabelle che riportano i dati riferiti a 1 atm, secondo lo standard precedente. Per la maggior parte dei valori numerici la piccola modificazione della pressione standard causa una differenza trascurabile; perciò, tranne che in lavori in cui sia richiesta un'altissima precisione, i dati compilati a 1 atm anziché a 1 bar possono essere usati tranquillamente.

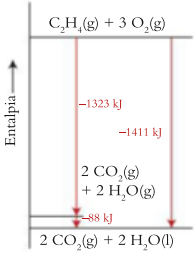


Figura 4D.2 Le variazioni di entalpia relative alle reazioni di combustione di 1 mol $C_2H_4(g)$ a diossido di carbonio e acqua negli stati gassoso (a sinistra) e liquido (a destra). La differenza di entalpia è uguale a 88 kJ, l'entalpia di vaporizzazione di 2 mol $H_2O(l)$.

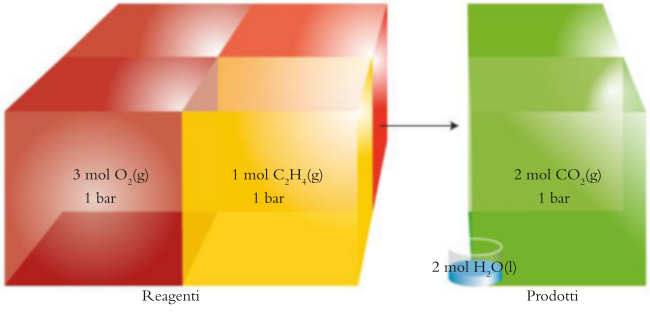


Figura 4D.3 L'entalpia standard di reazione coincide con la differenza di entalpia tra prodotti puri e reagenti puri ciascuno a 1 bar e alla temperatura specificata (comunemente, ma non necessariamente, 298 K). Lo schema raffigurato si riferisce alla combustione del metano gassoso a diossido di carbonio gassoso e acqua liquida. Si osservi che le variazioni delle quantità di gas dominano sulla variazione di volume nel corso della reazione.

A meno che non si dia una diversa indicazione, le entalpie di reazione utilizzate nel testo si riferiscono tutte a 298,15 K.

Uno speciale tipo di reazione, che ricopre un ruolo importante sia in termodinamica sia nella nostra vita quotidiana, è la combustione. La conoscenza del calore che può essere ottenuto dalla combustione di un certo combustibile è importante al fine di valutare nuove fonti di energia (Scheda 4D.1). L'**entalpia standard di combustione**, ΔH_c°, è la variazione di entalpia per mole di sostanza bruciata in una combustione in condizioni standard (Tabella 4D.1 e Appendice 2A). I prodotti di combustione delle sostanze organiche sono il gas diossido di carbonio e l'acqua liquida; l'azoto eventualmente presente si libera come N_2, salvo che non si specifichino prodotti diversi, come NO(g) e NO_2(g). Per le applicazioni pratiche è necessario tenere presente la massa di carburante che un veicolo deve trasportare o il volume che tale carburante occupa. Per prendere in considerazione il carico dovuto a una massa di combustibile, è prassi comune impiegare l'**entalpia specifica**, cioè l'entalpia standard di combustione di una campione di combustibile divisa per la massa del campione stesso. Quando il volume occupato dal carburante è rilevante, si impiega invece la **densità di entalpia**, ovvero l'entalpia di combustione di un campione divisa per il volume che tale campione occupa.

Una volta nota l'entalpia standard di reazione, è possibile calcolare la variazione di entalpia, e quindi il calore liberato o assorbito a pressione costante (da $\Delta H^\circ = q_p$, Capitolo 4C), per qualsiasi quantità, massa o volume di reagente consumato o prodotto in condizioni standard, anche se tale reazione non può essere veramente realizzata in pratica. Per fare ciò si eseguono calcoli stechiometrici simili a quelli descritti in *Fondamenti* L, nei quali, però, il calore viene trattato come se fosse un reagente o un prodotto. Di conseguenza, anziché utilizzare una relazione stechiometrica del tipo 1 mol CH_4(g) ≙ 1 mol CO_2(g) per calcolare la quantità di prodotto della Reazione A, si usa 1 mol CH_4(g) ≙ 890 kJ per calcolare la sua resa in calore in condizioni standard.

SCHEDA 4D.1 Che cosa ha a che fare questo con… l'ambiente

I combustibili alternativi • Il complesso stile della vita moderna è stato reso possibile dalla scoperta e dalla raffinazione dei combustibili fossili, derivati dalla degradazione di materia organica depositata milioni di anni fa. Il gas naturale che riscalda le nostre abitazioni, la benzina che alimenta le nostre automobili e il carbone che fornisce buona parte dell'elettricità, sono combustibili fossili. In numerose regioni del pianeta esistono vaste riserve di carbone e di petrolio, fonte dei combustibili idrocarburici liquidi come le benzine. Per quanto ricche, tuttavia, queste riserve sono limitate e sostanzialmente insostituibili, e l'uomo le consuma più velocemente di quanto esse possano ricostituirsi. Ecco perché dobbiamo sviluppare combustibili *rinnovabili*, che siano reintegrati ogni anno dal Sole.

Oggi si guarda con estremo interesse a metodi alternativi di produzione sostenibile dell'energia, nella forma di energia idroelettrica, energia eolica, energia solare e combustibili alternativi, allo scopo di ridurre la richiesta di combustibili fossili. Quattro dei combustibili alternativi più promettenti sono l'idrogeno, l'etanolo, il metano e il biodiesel. L'idrogeno si estrae dall'acqua marina per elettrolisi, oppure viene prodotto mediante reforming con vapore degli idrocarburi, come in questa serie di reazioni:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$
$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

La parte più sostanziosa della produzione industriale di idrogeno si basa sugli idrocarburi presenti nel petrolio e

(*segue*)

SCHEDA 4D.1 (*continua*)

sul carbone, ma anche questi combustibili non sono rinnovabili.

L'etanolo è un combustibile rinnovabile che si ricava per fermentazione dalla *biomassa*, nome attribuito ai materiali di origine vegetale suscettibili di bruciare o di reagire per produrre combustibili. Il metano è un combustibile rinnovabile che viene generato dalla digestione batterica dei rifiuti come le acque di fogna e i rifiuti agricoli. Si tratta in tutti i casi di combustibili rinnovabili, in quanto la fonte del combustibile viene ricostituita anno dopo anno dal Sole. L'impiego dell'idrogeno come combustibile è oggetto del Capitolo 8B mentre qui ci occuperemo dell'etanolo, del metano e del biodiesel.

L'etanolo, CH_3CH_2OH, si trae dalla fermentazione biologica degli amidi presenti nelle granaglie, soprattutto nel mais. Trova impiego come additivo delle benzine o come «E85», miscela contenente l'85% di etanolo e il 15% di benzina in volume. Attualmente negli Stati Uniti raggiunge il 10% circa del volume delle benzine, riducendo conseguentemente l'inquinamento e, insieme, il consumo di petrolio. Nel 2007 l'*Energy Independence and Security Act* ha stabilito che entro il 2022 il consumo annuo di combustibili rinnovabili deve essere innalzato a $1{,}4 \times 10^{11}$ L (pari al 23% del volume complessivo annuo di combustibili liquidi utilizzati negli Stati Uniti). Nel 2013, negli Stati Uniti sono stati prodotti $5{,}0 \times 10^{10}$ L di etanolo, mentre la produzione mondiale ammontava a $8{,}9 \times 10^{10}$ L.

L'atomo di ossigeno presente nella molecola dell'etanolo diminuisce le emissioni di monossido di carbonio e di idrocarburi incombusti, in quanto contribuisce ad assicurare la completa combustione. Tuttavia, essendo l'etanolo parzialmente ossigenato rilascia meno energia a litro; attualmente i consumi di carburante per un'automobile a E85 sono circa il 15% maggiori rispetto a quelli di un'automobile alimentata a benzina. Circa 30 L di mais possono rendere quasi 10 L di etanolo. Uno dei problemi, con questo combustibile, è il costo degli zuccheri e degli amidi dai quali è ottenuto tramite fermentazione, ma oggi l'attenzione si concentra sulla cellulosa della paglia e degli steli del granturco che rimangono come scarti una volta separati i semi. La cellulosa è il materiale di costruzione delle piante (vedi Capitolo 11E); è costituita da zuccheri semplici, proprio come gli amidi, ma i batteri che fermentano gli amidi non sono capaci di digerire la cellulosa. Attualmente la ricerca si occupa degli enzimi che demoliscono la cellulosa in zuccheri digeribili, processo che moltiplicherebbe la biomassa utilizzabile per produrre combustibili, in quanto la paglia, il legno, l'erba e, di fatto, quasi tutti i materiali di origine vegetale, potrebbero servire a fabbricare combustibili (Figura 1). Si eviterebbe in parte anche il problema della competizione tra produzione di combustibile e produzione di cibo.

Il metano, CH_4, si trova nelle riserve sotterranee come componente principale del gas naturale, ma lo si ottiene anche da materiali di origine biologica. La «digestione» dei biomateriali a opera dei batteri è anaerobica, cioè si svolge in assenza di ossigeno. Oggigiorno molti impianti di trattamento delle acque di fogna dispongono di digestori anaerobici che producono il metano utilizzato poi dagli impianti stessi. La produzione di metano mediante digestione anaerobica su larga scala esige l'impiego di materiali aggiuntivi, per esempio zuccheri provenienti dalla demolizione enzimatica della biomassa. Come carburante per i trasporti il metano è meno utile dell'etanolo, perché è un gas. Può essere utilizzato, comunque, dovunque si sfrutti il gas naturale.



Figura 1 Questi serbatoi di un impianto per il trattamento delle acque sono usati per generare una miscela di metano e diossido di carbonio dalla digestione anaerobica delle acque di fogna. Il metano prodotto assicura buona parte dell'energia necessaria a gestire l'impianto. (© Maximilian/Prisma/agefotostock.)

Il termine *biodiesel* designa il combustibile diesel ottenuto a partire da fonti biologiche rinnovabili come le alghe o gli oli vegetali (Figura 2). Persino gli oli già utilizzati, come gli oli di frittura dei ristoranti, possono essere filtrati e impiegati come biodiesel. I motori alimentati a biodiesel sono molto più efficienti dei motori a benzina, poiché il combustibile ha una densità di entalpia maggiore. Il biodiesel ha però alcuni svantaggi dato che è più viscoso della benzina e solidifica a temperature più basse.

I combustibili alternativi producono comunque diossido di carbonio, e quindi concorrono a determinare l'effetto serra e il riscaldamento globale (Scheda 8B.1). A differenza della benzina, però, si possono rinnovare ogni anno, fintanto che il Sole splende e genera piante verdi.

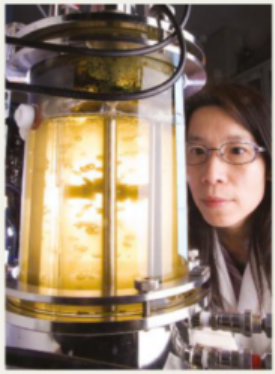


Figura 2 Questo fotobioreattore è utilizzato per studiare la crescita di un nuovo ceppo di alghe da cui possono essere estratti combustibili liquidi. Le alghe sono produttrici efficienti di olio, e grandi pannelli di bioreattori possono fornire più combustibile per ettaro di altre fonti come il mais. (Patrick Corkery/NREL.)

Esercizi correlati: 4.26–4.28, 4.33, 4.35, 4.63.

Ulteriori letture

Alternative Fuels & Advanced Vehicles Data Center, http://www.afdc.energy.gov/ (U.S. Department of Energy, ultimo accesso 2015).
Pagine del Dipartimento per l'energia degli Stati Uniti sui combustibili rinnovabili: http://www.afdc.energy.gov/ http://www.eia.doe.gov/renewable
Laboratorio nazionale U.S. per le energie rinnovabili, sezione sulle biomasse: https://www.nrel.gov/workingwithus/re-biomass.html
Renewable and Alternative Energy Fuels, http://www.eia.doe.gov/renewable (U.S. Energy Information Administration, ultimo accesso 2018).

Tabella 4D.1
Valori dell'entalpia standard di combustione a 25 °C*

Sostanza	Formula	ΔH_c° / (kJ·mol^{-1})	Entalpia specifica / (kJ·g^{-1})	Densità di entalpia† / (kJ·L^{-1})
Benzene	$C_6H_6(l)$	−3268	41,8	$3,7 \times 10^4$
Carbonio	C(s, grafite)	−394	32,8	$7,4 \times 10^4$
Etanolo	$C_2H_5OH(l)$	−1368	29,7	$2,3 \times 10^4$
Etino (acetilene)	$C_2H_2(g)$	−1300	49,9	53
Glucosio	$C_6H_{12}O_6(s)$	−2808	15,59	$2,4 \times 10^4$
Idrogeno	$H_2(g)$	−286	142	12
Metano	$CH_4(g)$	−890	55	36
Ottano	$C_8H_{18}(l)$	−5471	48	$3,4 \times 10^4$
Propano	$C_3H_8(g)$	−2220	50,35	91
Urea	$CO(NH_2)_2(s)$	−632	10,52	$1,4 \times 10^4$

* Nella combustione il carbonio si trasforma in diossido di carbonio gassoso, l'idrogeno in acqua liquida, l'azoto in azoto gassoso. Ulteriori valori si trovano nell'Appendice 2A.
† A 1 atm.

ESEMPIO 4D.3 **Il calcolo del calore prodotto da un combustibile**

Il butano è un combustibile liquido utilizzabile nei fornelli da campeggio. Se state progettando un'escursione in un'area incontaminata, vi sarà utile sapere quanto butano dovete portare con voi. Quanto butano dovrebbe portare con sé un escursionista, per bollire 1 L d'acqua? Si calcoli la massa di butano che occorrerebbe bruciare per ottenere 350 kJ di calore, la quantità di energia sufficiente a riscaldare 1 L di acqua dalla temperatura ambiente di 17 °C all'ebollizione a livello del mare (ignorando eventuali perdite di calore). L'equazione termochimica è

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 10\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -5756\ \text{kJ}$$

PREVISIONE In base all'esperienza, si può ipotizzare che siano necessari solo pochi grammi di combustibile.

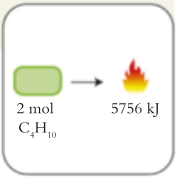
STRATEGIA Il primo passo consiste nel convertire la quota richiesta di calore prodotto in moli di molecole del combustibile, con l'ausilio dell'equazione termochimica. Poi si userà la massa molare del combustibile per passare da moli di molecole di combustibile a grammi.

Quali ipotesi dovete fare? Ipotizziamo che non vi siano dissipazioni di calore verso l'ambiente di modo che tutto il calore generato dalla reazione sia disponibile per l'ebollizione dell'acqua. In pratica, naturalmente, molto di tale calore viene dissipato nell'ambiente a causa del trasferimento inefficiente di energia dal fornello all'acqua.

RISOLUZIONE

Troviamo la relazione tra la variazione di entalpia e la quantità di molecole di combustibile in base all'equazione termochimica.

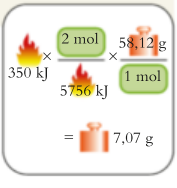
$$5756\ \text{kJ} \triangleq \text{mol}\ C_4H_{10}$$



Convertiamo il calore richiesto in moli di molecole del combustibile.

$$n(C_4H_{10}) = (350\ \text{kJ}) \times \frac{2\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{5756\ \text{kJ}}$$

$$= \frac{350 \times 2}{5756}\ \text{mol}\ C_4H_{10} = 0{,}122\ldots\ \text{mol}\ C_4H_{10}$$



Utilizziamo $m = nM$ e la massa molare del butano, 58,12 g·mol^{-1}, per trovare la massa del reagente.

$$m(C_4H_{10}) = (0{,}122\ldots\ \text{mol}\ C_4H_{10}) \times (58{,}12)\text{g·mol}^{-1}$$

$$= 7{,}07\ \text{g}\ C_4H_{10}$$

CONCLUSIONE La massa richiesta, poco più di 7 g, è in accordo con quanto previsto.

Autoesame 4D.3A L'equazione termochimica della combustione del propano è

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2220\ kJ$$

Quale massa di propano si deve bruciare per assicurare 350 kJ di calore? Sarebbe più facile trasportare propano anziché butano?

[*Risposta*: 6,95 g. Sì, occorrerebbe un po' meno propano.]

Autoesame 4D.3B Un altro comune combustibile da campeggio è l'etanolo incorporato in un gel. Quale massa di etanolo si dovrebbe bruciare per avere 350 kJ di calore? L'equazione termochimica per la combustione dell'etanolo è

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1368\ kJ$$

Esercizi correlati 4D.11, 4D.12

L'entalpia standard di reazione si riferisce a reazioni nelle quali reagenti e prodotti si trovano nei rispettivi stati standard, la sostanza pura alla pressione di 1 bar; solitamente sono riferite alla temperatura di 298,15 K. Il calore assorbito o ceduto da una reazione può essere trattato, nella relazione stechiometrica, allo stesso modo di un reagente o di un prodotto.

4D.4 La combinazione delle entalpie di reazione: la legge di Hess

L'entalpia è una funzione di stato, per cui il valore di ΔH non dipende dal percorso che congiunge gli stati iniziale e finale. Abbiamo già visto il modo di affrontare la questione nel Capitolo 4C, dove si è calcolata la variazione di entalpia di un processo fisico complessivo (la sublimazione) come somma delle variazioni entalpiche relative a una successione di singoli stadi. La regola vale anche per i processi chimici. In questo contesto essa è nota come **legge di Hess**:

L'entalpia di reazione complessiva è la somma delle entalpie di reazione dei singoli stadi nei quali si può suddividere la reazione.

La legge di Hess vale anche se le reazioni intermedie del processo complessivo non sono effettivamente realizzabili, ma sono solo «ipotetiche». Posto che l'equazione relativa a ogni singolo stadio sia bilanciata e che le singole equazioni si addizionino a dare quella della reazione richiesta, l'entalpia di reazione può essere dedotta da qualunque successione opportuna di reazioni (Figura 4D.4).

Consideriamo, in applicazione alla legge di Hess, l'ossidazione del carbonio sotto forma di grafite, che denotiamo C(gr), a diossido di carbonio:

$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \textbf{(D)}$$

Si può considerare tale reazione come risultante di due stadi consecutivi; uno sarà l'ossidazione del carbonio a monossido di carbonio:

$$C(gr) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110{,}5\ kJ \qquad \textbf{(E)}$$

L'altro sarà l'ossidazione del monossido di carbonio a diossido di carbonio:

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -283{,}0\ kJ \qquad \textbf{(F)}$$

Tale processo in due tempi è un esempio di **sequenza di reazione**, cioè una serie di reazioni nella quale i prodotti della prima diventano i reagenti della seconda e così via. L'equazione relativa alla reazione complessiva, risultato netto della sequenza, vale la somma delle equazioni relative agli stadi intermedi:

$$\begin{array}{lll} C(gr) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow CO(g) & \Delta H = -110{,}5\ kJ & (E) \\ CO(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H = -283{,}0\ kJ & (F) \\ \hline C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H = -393{,}5\ kJ & (D) = (E) + (F) \end{array}$$

Si usa lo stesso procedimento per prevedere l'entalpia di reazione quando non la si può misurare direttamente in laboratorio. Il procedimento è illustrato nell'inserto «In pratica…» 4D.1.

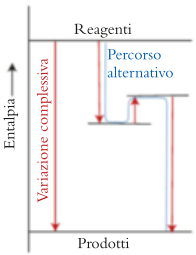


Figura 4D.4 Se una certa reazione si può suddividere in una serie di stadi consecutivi, l'entalpia di reazione complessiva vale la somma delle entalpie di reazione dei singoli stadi. Nessuno di questi deve necessariamente coincidere con una reazione effettivamente realizzabile in laboratorio.

IN PRATICA… **4D.1 Come utilizzare la legge di Hess**

Il fondamento concettuale

Poiché l'entalpia è una funzione di stato, la variazione entalpica di un sistema dipende solamente dagli stati iniziale e finale, per cui è possibile effettuare una reazione in un solo tempo oppure, se ciò non è fattibile, considerarla come la somma di più stadi; l'entalpia di reazione sarà la stessa in entrambi i casi.

Il procedimento

Per applicare la legge di Hess e trovare l'entalpia di una data reazione, si individua una sequenza di reazione le cui entalpie di reazione siano note e che fornisca come somma quella in esame. A tale scopo, possono essere applicate diverse strategie: quella che indichiamo di seguito è applicabile in numerosi casi.

Fase 1 Si sceglie uno dei reagenti della reazione complessiva e si scrive un'equazione chimica nella quale esso compaia come reagente.

Fase 2 Si sceglie uno dei prodotti della reazione complessiva e si scrive un'equazione chimica nella quale esso compaia come prodotto. Si somma questa equazione a quella formulata nella *fase 1* e si cancellano le specie che figurano su entrambi i lati dell'equazione.

Fase 3 Si cancellano dalla somma le specie indesiderate addizionandovi un'equazione che veda le stesse sostanze ai lati opposti della freccia.

Fase 4 Completata la sequenza, si combinano le entalpie di reazione.

In ogni singolo stadio può essere necessario invertire l'equazione o moltiplicarla per un certo fattore. Si ricordi che, volendo invertire un'equazione chimica, si deve cambiare di segno l'entalpia di reazione. Se, invece, si moltiplicano i coefficienti stechiometrici per un certo fattore, occorre moltiplicare per lo stesso fattore anche l'entalpia di reazione.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 4D.4.

ESEMPIO 4D.4 **L'applicazione della legge di Hess**

Il propano, C_3H_8, è un gas impiegato come combustibile da campeggio e nei veicoli che bruciano carburanti alternativi. La variazione di entalpia della sintesi del propano a partire dai suoi elementi costitutivi nei loro stati standard è difficile da misurare direttamente, ma dovete conoscerne il valore se vi interessa definire le proprietà termodinamiche delle reazioni di questo gas. Calcolate l'entalpia standard della reazione $3\,C(gr) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$ in base ai seguenti dati sperimentali:

a) $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ = -2220$ kJ

b) $C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H^\circ = -394$ kJ

c) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ = -286$ kJ

STRATEGIA Si applica il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» 4D.1 per combinare le equazioni chimiche in modo da ottenere l'equazione desiderata.

RISOLUZIONE

Fase 1 Per trattare il carbonio come reagente, si sceglie la grafite, denotata gr, e poi si utilizza un'equazione in cui appaia come reagente. Si sceglie l'equazione (b) e la si moltiplica per 3, perché il coefficiente stechiometrico nell'equazione desiderata è 3.

$$3\,C(gr) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 3 \times (-394\text{ kJ}) = -1182\text{ kJ}$$

Fase 2 Come prodotto si sceglie il propano e quindi si cerca un'equazione in cui esso compaia come reagente. Dato che il propano è un prodotto nell'equazione che desideriamo ottenere, si inverte l'equazione (a), mutando di segno l'entalpia di reazione.

$$3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +2220\text{ kJ}$$

Si addizionano le due equazioni precedenti e le loro entalpie standard.

$$3\,C(gr) + 3\,O_2(g) + 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) + 3\,CO_2(g)$$

$$\Delta H^\circ = (-1182 + 2220)\text{ kJ} = +1038\text{ kJ}$$

Si semplifica l'equazione cancellando le specie che compaiono sia come prodotti sia come reagenti.

$$3\,C(gr) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +1038\text{ kJ}$$

Fase 3 Per eliminare H_2O e O_2 indesiderati si moltiplica l'equazione (c) per 4.

$$4\ H_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = 4 \times (-286\ kJ) = -1144\ kJ$$

Si addizionano le equazioni della *fase 2* e della *fase 3* e si combinano le entalpie di reazione.

$$3\ C(gr) + 4\ H_2(g) + 4\ H_2O(l) + 2\ O_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\ O_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

$$\Delta H° = 1038 + (-1144)\ kJ = -106\ kJ$$

Fase 4 Si semplifica l'equazione ottenuta.

$$3\ C(gr) + 4\ H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = -106\ kJ$$

Autoesame 4D.4A Se è presente una quantità di aria limitata, la benzina, che contiene ottano, può bruciare a monossido di carbonio. Determinate l'entalpia standard di reazione per la combustione incompleta all'aria dell'ottano liquido a monossido di carbonio gassoso e acqua liquida in base alle entalpie standard di reazione relative alla combustione dell'ottano e del monossido di carbonio:

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -10\ 942\ kJ$$

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566{,}0\ kJ$$

[*Risposta*: $2\ C_8H_{18}(l) + 17\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$ $\Delta H° = -6414\ kJ$]

Autoesame 4D.4B Il metanolo è un liquido che brucia regolarmente ed è stato proposto come surrogato della benzina. Supponiamo che sia possibile produrlo controllando la reazione dell'ossigeno dell'aria con il metano. Trovate l'entalpia standard di reazione relativa alla formazione di 1 mol $CH_3OH(l)$ da metano e ossigeno, sulla base dei dati seguenti:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g) \qquad \Delta H° = +206{,}10\ kJ$$

$$2\ H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta H° = -128{,}33\ kJ$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -483{,}64\ kJ$$

Esercizi correlati 4D.13-4D.20

In base alla legge di Hess, le equazioni termochimiche relative ai singoli stadi di una sequenza di reazione possono essere combinate per ottenere l'equazione termochimica della reazione complessiva.

4D.5 L'entalpia standard di formazione

Le reazioni possibili sono milioni, e non sarebbe pratico riportarle tutte con le rispettive entalpie di reazione. I chimici, però, hanno ideato un'alternativa ingegnosa: innanzitutto riportano le «entalpie standard di formazione» delle sostanze, poi combinano queste quantità ricavando l'entalpia standard di reazione richiesta.

L'**entalpia standard di formazione**, $\Delta H_f°$, di una sostanza coincide con l'entalpia standard di reazione per mole di unità formula per la formazione della sostanza dagli elementi componenti considerati nella propria *forma più stabile*, come nella reazione che descrive la formazione dell'etanolo:

$$C(gr) + 3\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H° = -277{,}69\ kJ$$

dove C(gr) denota grafite, cioè la forma più stabile del carbonio a temperatura ordinaria. L'equazione chimica che corrisponde all'entalpia standard di formazione di una sostanza presenta tale sostanza come unico prodotto con un coefficiente stechiometrico di 1 (a significare la formazione di 1 mol di sostanza). Talvolta, come in questo caso, per i reagenti compaiono coefficienti frazionari. Dato che l'entalpia standard di formazione si esprime in kilojoule per mole di sostanza, si riporta $\Delta H_f°(C_2H_5OH, l) = -277{,}69\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Si noti anche che la variazione di entalpia appare contrassegnata in modo tale che la sostanza e il

Fa eccezione il fosforo: si usa il fosforo bianco perché lo si ottiene molto più facilmente puro rispetto agli altri allotropi, più stabili.

corrispondente stato di aggregazione (lo stato liquido, in questo caso) sono specificati senza alcuna possibile ambiguità.

È utile sapere che... bisogna sempre fare attenzione a non confondere una quantità espressa *per* mole di molecole con quella *riferita a una* mole di molecole. L'entalpia standard di formazione è espressa per mole di molecole, come in $-277{,}69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; l'entalpia standard per la formazione di 1 mol $C_2H_5OH(l)$ è $-277{,}69$ kJ. Può sembrare una pignoleria, ma aiuta a non sbagliare con le unità di misura.

Dalla definizione consegue che l'entalpia standard di formazione di un elemento nella sua forma più stabile è nulla. Per esempio, l'entalpia standard di formazione di C(gr) è zero perché C(gr) → C(gr) è una «reazione nulla» (nel passare dal reagente al prodotto non cambia nulla). Quindi scriviamo, per esempio, $\Delta H_f^\circ(\text{C, gr}) = 0$. Tuttavia, l'entalpia standard di formazione di un elemento in una forma diversa da quella più stabile non è nulla. Per esempio, la conversione del carbonio da grafite (la sua forma più stabile) in diamante è endotermica:

$$\text{C(gr)} \longrightarrow \text{C(diamante)} \qquad \Delta H^\circ = +1{,}9\ \text{kJ}$$

e ciò comporta che l'entalpia standard di formazione del diamante si riporti come $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamante}) = +1{,}9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Alcuni valori sono elencati nella **Tabella 4D.2** e nell'Appendice 2A.

Vediamo come combinare le entalpie standard di formazione per ricavare l'entalpia standard di reazione. Per farlo, immaginiamo di eseguire la reazione convertendo i reagenti negli elementi che li costituiscono (presi nelle rispettive forme più stabili) e formando i prodotti da questi elementi. L'entalpia standard di reazione del primo passaggio è la somma delle entalpie standard di formazione di tutti i reagenti (che vengono «scomposti» nei loro elementi costitutivi), presa con segno invertito (negativo) e calcolata in base alle quantità che partecipano alla reazione:

$$\text{«composizione» dei reagenti:}\quad \Delta H^\circ = -\overbrace{\sum}^{\text{sommatoria di tutti i reagenti}} n\Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

In questa espressione, n indica i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica e il simbolo Σ (sigma) significa «esegui la somma delle seguenti quantità». L'entalpia standard del secondo passaggio è la somma delle entalpie standard di formazione di tutti i prodotti, calcolata ancora una volta in base alle quantità che partecipano alla reazione:

$$\text{Formazione dei prodotti:}\quad \Delta H^\circ = \overbrace{\sum}^{\text{sommatoria di tutti i prodotti}} n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti})$$

La somma di questi due totali (scritta con l'inversione di segno per i reagenti) è l'entalpia standard della reazione complessiva (**Figura 4D.5**):

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagenti}) \qquad (2)$$

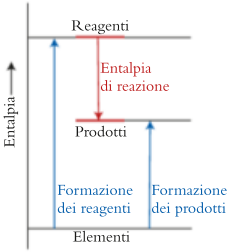


Figura 4D.5 L'entalpia di reazione si può ricavare da quelle standard di formazione, immaginando di formare reagenti e prodotti a partire dagli elementi. In questo caso l'entalpia di reazione equivale alla differenza tra le entalpie standard di formazione dei prodotti e dei reagenti.

Tabella 4D.2
Valori dell'entalpia standard di formazione a 25 °C*

Sostanza	Formula	ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Sostanza	Formula	ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Composti inorganici			**Composti organici**		
Acqua	$H_2O(l)$	−285,83	Benzene	$C_6H_6(l)$	+49,0
	$H_2O(g)$	−241,82	Etanolo	$C_2H_5OH(l)$	−277,69
Ammoniaca	$NH_3(g)$	−46,11	Etino (acetilene)	$C_2H_2(g)$	+226,73
Diossido di azoto	$NO_2(g)$	+33,18	Glucosio	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1268
Diossido di carbonio	$CO_2(g)$	−393,51	Metano	$CH_4(g)$	−74,81
Cloruro di idrogeno	HCl(g)	−92,31			
Cloruro di sodio	NaCl(s)	−411,15			
Fluoruro di idrogeno	HF(g)	−271,1			
Monossido di carbonio	CO(g)	−110,53			
Ossido nitrico	NO(g)	+90,25			
Tetrossido di diazoto	$N_2O_4(g)$	+9,16			

* Un elenco molto più nutrito si trova nell'Appendice 2A.

ESEMPIO 4D.5 **L'applicazione dell'entalpia standard di formazione al calcolo dell'entalpia standard di reazione**

Gli amminoacidi sono i blocchi costitutivi delle proteine, lunghe molecole a catena. Nell'organismo umano vengono ossidati a urea, diossido di carbonio e acqua liquida. Questa reazione costituisce per l'organismo una fonte di calore? Utilizzate le informazioni riportate nell'Appendice 2A per prevedere l'entalpia standard di reazione relativa all'ossidazione del più semplice tra gli amminoacidi, la glicina (NH_2CH_2COOH), reagente solido, a urea solida (H_2NCONH_2), diossido di carbonio e acqua liquida:

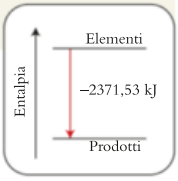
$$2\ NH_2CH_2COOH(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow H_2NCONH_2(s) + 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

PREVISIONE Essendo le combustioni esotermiche, prevediamo un valore fortemente negativo in quanto l'ossidazione rassomiglia a una combustione incompleta.

STRATEGIA Dapprima, sommiamo le singole entalpie standard di formazione dei prodotti, moltiplicandone il valore per il numero di moli appropriato, ricavato dall'equazione bilanciata. Si tenga presente che l'entalpia standard di formazione di un elemento nella propria forma più stabile è zero. Poi si calcola l'entalpia standard di formazione totale dei reagenti nello stesso modo e si applica l'Equazione 2 al calcolo dell'entalpia standard di reazione.

RISOLUZIONE

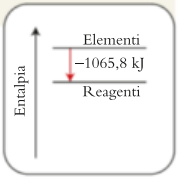
Si calcola l'entalpia totale di formazione dei prodotti, utilizzando i dati riportati nell'Appendice 2A.



$$\Delta H_f^\circ(H_2NCONH_2, s) = -333{,}51\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393{,}51\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ(H_2O, l) = -285{,}83\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\sum n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) = \overbrace{(1\ mol)}^{H_2NCONH_2} \times (-333{,}51\ kJ{\cdot}mol^{-1}) + \overbrace{(3\ mol)}^{CO_2} \times (-393{,}51\ kJ{\cdot}mol^{-1}) + \overbrace{(3\ mol)}^{H_2O} \times (-285{,}83\ kJ{\cdot}mol^{-1}) = -2371{,}53\ kJ$$

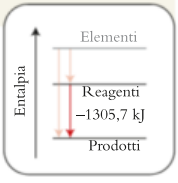
Si calcola l'entalpia totale di formazione dei reagenti.



$$\Delta H_f^\circ(NH_2CH_2COOH, s) = -532{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0$$

$$\sum n\,\Delta H_f^\circ(\text{reagenti}) = \overbrace{(2\ mol)}^{NH_2CH_2COOH} \times (-532{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}) + \overbrace{(3\ mol)}^{O_2} \times (0) = \{2(-532{,}9) + 0\} = -1065{,}8\ kJ$$

Da $\Delta H^\circ = \Sigma\ n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \Sigma\ n\Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$,



$$\Delta H^\circ = -2371{,}53 - (-1065{,}8)\ kJ = -1305{,}7\ kJ$$

CONCLUSIONE L'equazione termochimica è quindi

$$2\ NH_2CH_2COOH(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow H_2NCONH_2(s) + 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1305{,}7\ kJ$$

Come anticipato, la reazione è fortemente esotermica. Dato che nell'organismo le reazioni si svolgono in soluzione acquosa, questo valore non riproduce esattamente la variazione entalpica della reazione quale avviene nell'organismo, tuttavia i due valori sono alquanto simili. Si può concludere che l'ossidazione della glicina, essendo un processo esotermico, è una fonte potenziale di energia per il nostro organismo.

È utile sapere che... le entalpie di formazione sono espresse in kilojoule per mole mentre le entalpie di reazione sono espresse in kilojoule e si riferiscono alla reazione così come scritta. Si noti che i coefficienti stechiometrici sono interpretati come numeri di moli e che il coefficiente non scritto di 1 per l'urea viene considerato come 1 mol nel calcolo.

Autoesame 4D.5A Calcolate l'entalpia standard di combustione del glucosio in base ai dati della Tabella 4D.2 e dell'Appendice 2A.

[*Risposta*: $-2808\ kJ{\cdot}mol^{-1}$]

Autoesame 4D.5B Avete avuto un'ispirazione: magari i diamanti sarebbero un combustibile straordinario! Calcolate l'entalpia standard di combustione dei diamanti in base ai dati dell'Appendice 2A.

Esercizi correlati 4D.21, 4D.22, 4D.24

Le entalpie standard di formazione si ricavano comunemente dai dati di combustione, applicando l'Equazione 2, come illustrato dai seguenti esempi.

ESEMPIO 4D.6 Come dedurre l'entalpia di formazione dalle entalpie di combustione

Le informazioni raccolte nella Tabella 4D.2 e nell'Appendice 2A devono essere ricavate dai dati sperimentali, ma poiché alcune reazioni non possono essere eseguite direttamente, i chimici che compilano questo genere di tabelle solitamente si avvalgono delle entalpie di combustione. Sulla base dei dati forniti dalla Tabella 4D.2 e dell'entalpia di combustione del gas propano si calcoli l'entalpia di formazione di questo gas, comunemente distribuito con la sigla GPL (per il propano, $\Delta H_c^\circ = 2220\ \text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$).

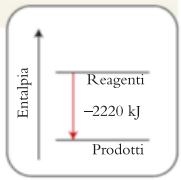
PREVISIONE L'entalpia di formazione del metano, come riportato nella Tabella 4D.2, è $-74{,}81\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Poiché il propano contiene un numero maggiore di atomi di carbonio e idrogeno rispetto al metano, è prevedibile che la sua entalpia di formazione sia più negativa di $-74{,}81\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 2 e il procedimento illustrato nell'Esempio 4D.5, ma risolvendo per l'entalpia di formazione del propano.

RISOLUZIONE

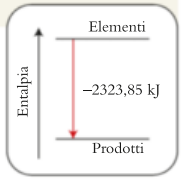
Scriviamo l'equazione termochimica relativa alla combustione di 1 mol $C_3H_8(g)$.

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -2200\ \text{kJ}$$



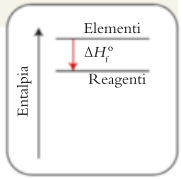
Troviamo l'entalpia di formazione totale dei prodotti.

$$\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393{,}51\ \text{kJ·mol}^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ(HO_2, l) = -285{,}83\ \text{kJ·mol}^{-1}$$
$$\sum n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) = \overbrace{(3\ \text{mol})}^{CO_2} \times (-393{,}51\ \text{kJ·mol}^{-1}) + \overbrace{(4\ \text{mol})}^{H_2O} \times (-285{,}83\ \text{kJ·mol}^{-1})$$
$$= -2323{,}85\ \text{kJ}$$



Troviamo l'entalpia di formazione totale dei reagenti.

$$\Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0$$
$$\sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagenti}) = \overbrace{(1\ \text{mol})}^{C_3H_8} \times \{\Delta H_f^\circ(C_3H_8, g)\} + \overbrace{(5\ \text{mol})}^{O_2} \times (0)$$

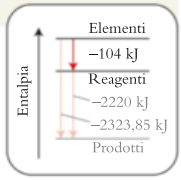


Da $\Delta H^\circ = \Sigma\, n\Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \Sigma\, n\Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$,

$$-2220\ \text{kJ} = -2323{,}85\ \text{kJ} - (1\ \text{mol})\ \Delta H_f^\circ(C_3H_8, g)$$

Risolviamo per $\Delta H_f^\circ(C_3H_8, g)$.

$$\Delta H_f^\circ(C_3H_8, g) = \frac{-2323{,}85\ \text{kJ} - (-2220)\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}} = -104\ \text{kJ·mol}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'entalpia di formazione del propano è più negativa di quella del metano.

Autoesame 4D.6A Calcolate l'entalpia standard di formazione dell'etino, combustibile usato nel cannello per le saldature, in base ai dati della Tabella 4D.2 e sapendo che $\Delta H_c°$ per l'etino è $-1300\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

[*Risposta*: $+227\ \text{kJ·mol}^{-1}$]

Autoesame 4D.6B Calcolate l'entalpia standard di formazione dell'urea, $CO(NH_2)_2$, sottoprodotto del metabolismo delle proteine, in base ai dati della Tabella 4D.2 e sapendo che $\Delta H_c°$ per l'urea è $-632\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

Esercizi correlati 4D.23, 4.13 (a)

Le entalpie standard di formazione possono essere combinate in modo da ottenere l'entalpia standard di qualsiasi reazione.

4D.6 La variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura

Supponiamo di conoscere l'entalpia di reazione a una certa temperatura e di voler conoscere quella a una temperatura diversa. La temperatura del corpo umano, per esempio, è circa 37 °C, ma i dati dell'Appendice 2A valgono a 25 °C. Come potete determinare se un aumento di 12 °C comporta una differenza rilevante nell'entalpia dei processi metabolici?

Con l'aumento della temperatura l'entalpia dei reagenti e dei prodotti aumenta anch'essa. Se l'entalpia totale dei reagenti aumenta con la temperatura più di quella dei prodotti, l'entalpia di reazione di una reazione esotermica risulterà *più* negativa (Figura 4D.6). Se, invece, è l'entalpia dei prodotti ad aumentare con la temperatura più di quella dei reagenti, allora l'entalpia di reazione risulterà *meno* negativa. L'aumento di entalpia che una sostanza mostra quando si eleva la temperatura dipende dalla sua capacità termica a pressione costante (Equazione 4b del Capitolo 4C, $C_P = \Delta H/\Delta T$), ed è facile dedurre la **legge di Kirchhoff** (vedi Esercizio 4D.29), secondo la quale

$$\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + (T_2 - T_1) \times \Delta C_P \qquad (3)$$

dove ΔC_P è la differenza tra le capacità termiche a pressione costante di prodotti e reagenti:

$$\Delta C_P = \sum nC_{P,m}\,(\text{prodotti}) - \sum nC_{P,m}\,(\text{reagenti}) \qquad (4)$$

Questi valori sono reperibili nell'Appendice 2A. Dato che la differenza tra $\Delta H°(T_2)$ e $\Delta H°(T_1)$ dipende dalla *differenza* delle capacità termiche di reagenti e prodotti, differenza normalmente piccola, nella maggior parte dei casi l'entalpia di reazione dipende solo debolmente dalla temperatura e, per campi di temperatura limitati, può essere considerata costante.

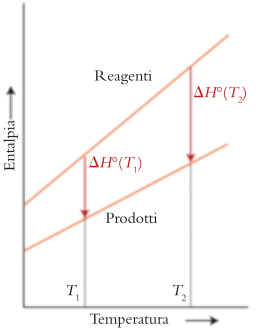


Figura 4D.6 Se la capacità termica dei reagenti supera quella dei prodotti, l'entalpia dei reagenti aumenterà più rapidamente al crescere della temperatura. Se la reazione ha carattere esotermico, come accade qui, l'entalpia di reazione diventerà maggiormente negativa.

ESEMPIO 4D.7 **La previsione dell'entalpia di reazione a una diversa temperatura**

A 298 K l'entalpia standard della reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ vale $-92{,}22\ \text{kJ·mol}^{-1}$, ma la sintesi industriale si svolge a 450 °C; qual è l'entalpia standard di reazione a tale temperatura?

PREVISIONE Le molecole dei reagenti sono più numerose delle molecole del prodotto, dobbiamo quindi attenderci che la capacità termica dei prodotti sia minore di quella dei reagenti e quindi ΔC_P è negativo. In tal caso, un aumento di temperatura renderà ΔH più negativo e quindi la reazione più esotermica.

STRATEGIA Si calcola la differenza tra le capacità termiche dei reagenti e dei prodotti utilizzando l'Equazione 4, poi si applica l'Equazione 3 per trovare $\Delta H°\ (T_2)$.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che le capacità termiche dei reagenti e dei prodotti siano costanti nell'intervallo di temperatura considerato.

RISOLUZIONE

Si calcola la differenza delle capacità termiche.

$$\begin{aligned}\Delta C_P &= \overbrace{(2\ \text{mol})\,C_{P,m}(NH_3, g)}^{\text{prodotti}} - \overbrace{\{(1\ \text{mol})\,C_{P,m}(N_2, g) + (3\ \text{mol})\,C_{P,m}(H_2, g)\}}^{\text{reagenti}} \\ &= (2\ \text{mol}) \times (35{,}06\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) - \{(1\ \text{mol}) \times (29{,}12\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \\ &\quad + (3\ \text{mol}) \times (28{,}82\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\} \\ &= -45{,}46\ \text{J·K}^{-1}\end{aligned}$$

Si trova $T_2 - T_1$.

$$T_2 - T_1 = (450 + 273)\ \text{K} - 298\ \text{K} = +425\ \text{K}$$

Si calcola la variazione di entalpia alla temperatura finale da $\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + (T_2 - T_1) \times \Delta C_P$.

$$\begin{aligned}\Delta H°(450\ °\text{C}) &= -92{,}22\ \text{kJ} + (425\ \text{K}) \times (-45{,}46\ \text{J·K}^{-1}) \\ &= -92{,}22\ \text{kJ} - 1{,}932 \times 10^4\ \text{J} \\ &= -92{,}22\ \text{kJ} - 19{,}32\ \text{kJ} = -111{,}54\ \text{kJ}\end{aligned}$$

CONCLUSIONE I singoli contributi di variazione entalpica dei reagenti e dei prodotti sono riportati nella Figura 4D.7. Come previsto, ΔC_P è negativo e la reazione è più esotermica a temperature più elevate.

Autoesame 4D.7A A 298 K l'entalpia della reazione $4\ \text{Al(s)} + 3\ \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\ \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ è −3351 kJ. Si stimi il valore a 1000 °C

[*Risposta*: −3378 kJ]

Autoesame 4D.7B A 298 K l'entalpia standard di reazione per la formazione del nitrato di ammonio è −365,56 kJ. Se ne stimi il valore a 250 °C.

Esercizi correlati 4D.25-D.28

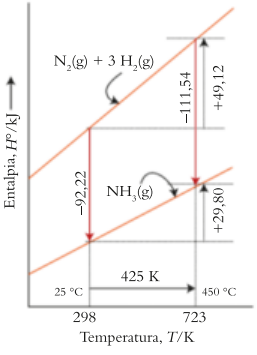


Figura 4D.7 Una rappresentazione dei singoli contributi alla variazione dell'entalpia standard di reazione per la reazione dell'esempio 4D.7.

La variazione con la temperatura dell'entalpia standard di reazione è data dalla legge di Kirchhoff, Equazione 3, in funzione della differenza delle capacità termiche molari a pressione costante di prodotti e reagenti.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete compreso come distinguere l'entalpia dall'energia interna, come riportare le variazioni di entalpia in forma di equazione termochimica, e in che modo specificare lo stato standard di una sostanza. Ora siete in grado di prevedere la quantità di calore liberata da una reazione sulla base della sua stechiometria, e sapete come applicare la legge di Hess per combinare le entalpie standard di reazione. Avete inoltre imparato a definire l'entalpia standard di formazione, a usare il suo valore per calcolare l'entalpia standard di una qualsiasi reazione, e a prevedere in che modo il suo valore è influenzato da una variazione di temperatura.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Formulare un'equazione termochimica e utilizzarla (Paragrafo 4D.1).
- ☐ **2.** Impiegare i dati sperimentali per scrivere un'equazione termochimica (Esempio 4D.1).
- ☐ **3.** Interconvertire i valori di ΔH e ΔU di una reazione (Esempio 4D.2).
- ☐ **4.** Definire lo stato standard di una sostanza (Paragrafo 4D.3).
- ☐ **5.** Prevedere il calore prodotto da una reazione sulla base della sua stechiometria (Esempio 4D.3).
- ☐ **6.** Ricavare l'entalpia di reazione complessiva dall'entalpia delle reazioni di una sequenza di reazione con l'ausilio della legge di Hess («In pratica…» 4D.1 ed Esempio 4D.4).
- ☐ **7.** Basare sull'entalpia di formazione il calcolo dell'entalpia standard di reazione e viceversa (Esempi 4D.5 e 4D.6).
- ☐ **8.** Utilizzare la legge di Kirchhoff per prevedere la variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura (Esempio 4D.7).

CAPITOLO 4D Esercizi

4D.1 Il disolfuro di carbonio si può preparare dal coke (forma impura del carbonio) e dallo zolfo elementare:

$$4\ C(s) + S_8(s) \longrightarrow 4\ CS_2(l) \qquad \Delta H^\circ = +358{,}8\ kJ$$

(a) Quanto calore assorbe la reazione di 1,25 mol S_8? (b) Calcolate il calore assorbito dalla reazione di 197 g di carbonio con zolfo in eccesso. (c) Se nel corso della reazione sono stati assorbiti 415 kJ di calore, quando CS_2 è stato prodotto?

4D.2 Calcolate il calore generato da una miscela reattiva di 8,4 L di diossido di zolfo a 1,00 atm e 273 K e 10,0 g di ossigeno nella reazione

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -198\ kJ$$

4D.3 La reazione di 1,40 g di monossido di carbonio con vapore acqueo in eccesso genera diossido di carbonio e idrogeno gassosi in una bomba calorimetrica determinando l'innalzamento della temperatura del dispositivo da 22,113 °C a 22,799 °C. La capacità termica complessiva del calorimetro è 3,00 kJ·(°C)$^{-1}$. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione. (b) Calcolate la variazione di energia interna, ΔU, per la reazione di 1,00 mol di CO(g).

4D.4 L'energia interna di combustione dell'acido benzoico è −3251 kJ·mol^{-1}. Nella taratura di una bomba calorimetrica con la combustione di 0,825 g di acido benzoico in eccesso di ossigeno, si è registrato un incremento termico di 1,94 °C. Un campione di 0,727 g dello zucchero D-ribosio ($C_5H_{10}O_5$) è stato bruciato in eccesso di idrogeno nello stesso calorimetro, formando CO_2 gassosa e H_2O liquida. La temperatura del calorimetro si è innalzata da 21,81 °C a 22,72 °C. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la combustione. (b) Calcolate la variazione di energia interna, ΔU, per la combustione di 1,00 mol di ribosio.

4D.5 Per una certa reazione che si svolge a pressione costante, $\Delta H = -15$ kJ, mentre il sistema subisce 22 kJ di lavoro espansivo se viene compresso a un volume minore. Qual è la ΔU del processo?

4D.6 Per una certa reazione che si svolge a pressione costante, $\Delta U = -68$ kJ, mentre il sistema subisce 25 kJ di lavoro espansivo se viene compresso a un volume minore. Qual è la ΔH del processo?

4D.7 Il difluoruro di ossigeno è un gas incolore estremamente tossico che reagisce rapidamente con il vapore acqueo per formare O_2, HF e calore:

$$OF_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow O_2(g) + 2\ HF(g) \qquad \Delta H = -318\ kJ$$

Qual è la variazione di energia interna per la reazione di 1,00 mol di OF_2?

4D.8 L'etanolo è un componente rinnovabile della benzina, che brucia in modo «pulito» secondo l'equazione:

$$2\ C_2H_5OH(l) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -1368\ kJ$$

Qual è la variazione di energia interna nella reazione di 1,00 mol $C_2H_5OH(l)$?

4D.9 L'entalpia di formazione del trinitrotoluene (TNT, tritolo) è −67 kJ·mol^{-1}, e la densità 1,65 g·cm^{-3}. In linea di principio lo si potrebbe adoperare come propellente per razzi, sfruttando la spinta dei gas che fuoriescono dal razzo in seguito alla sua decomposizione. Nella pratica, naturalmente, sarebbe estremamente pericoloso come carburante, in quanto sensibile all'urto. Indaghiamone le potenzialità come propellente per razzi calcolando la densità di entalpia (variazione di entalpia per litro) in rapporto alla reazione:

$$4\ C_7H_5N_3O_6(s) + 21\ O_2(g) \longrightarrow 28\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 6\ N_2(g)$$

4D.10 In una fornace di centrale termica si brucia una miscela di gas naturale al tasso di 7,6 mol al minuto. (a) Posto che il combustibile sia costituito da 9,3 mol CH_4, 3,1 mol C_2H_6, 0,40 mol C_3H_8 e 0,20 mol C_4H_{10}, quale massa di CO_2 al minuto sarà prodotta? (b) Quanto calore al minuto si libererà?

4D.11 L'ossidazione dell'azoto nei gas di scarico dei motori a reazione e nelle automobili si svolge tramite la reazione

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H^\circ = +180{,}6\ kJ$$

(a) Quanto calore si assorbe nella formazione di 1,55 mol NO? (b) Quanto calore si assorbe nell'ossidazione di 5,45 L di azoto misurato a 1,00 atm e 273 K? (c) Completando l'ossidazione di N_2 a NO in una bomba calorimetrica si è misurato un calore assorbito di 492 J. Quale massa di azoto era stata ossidata?

4D.12 La combustione dell'ottano è espressa dall'equazione termochimica

$$C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -5471\ kJ$$

(a) Stimate la massa di ottano che occorrerebbe bruciare per produrre tanto calore da innalzare la temperatura dell'aria in una giornata di inverno non rigida da 4,5 °C a 25,6 °C in una stanza di 3,6 m × 3,6 m × 2,44 m. Nel determinare la densità dell'aria applicate la composizione ordinaria, supponendo che la pressione sia di 1,00 atm. (b) Quanto calore si svilupperebbe dalla combustione di 3,785 L di benzina (supponendo che sia interamente costituita da ottano)? La densità dell'ottano è 0,70 g·mL^{-1}.

4D.13 Il bario metallico è ottenuto per reazione dell'alluminio metallico con ossido di bario. A partire dalle seguenti entalpie standard di formazione:

$$2\ Ba(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ BaO(s) \qquad \Delta H^\circ = -1107\ kJ$$
$$2\ Al(s) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ = -1676\ kJ$$

calcolate l'entalpia di reazione per la produzione di bario metallico secondo la reazione:

$$3\ BaO(s) + 2\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\ Ba(s)$$

4D.14 Nella fabbricazione dell'acido nitrico mediante ossidazione dell'ammoniaca il primo prodotto è l'ossido nitrico, che si ossida successivamente a diossido di azoto. Dalle entalpie standard di reazione:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H^\circ = +180{,}5\ kJ$$
$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +66{,}4\ kJ$$

calcolate l'entalpia standard di reazione relativa all'ossidazione dell'ossido nitrico a diossido di azoto:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

4D.15 Determinate l'entalpia di reazione relativa all'idrogenazione dell'etino a etano, $C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, usando i dati seguenti: $\Delta H_c^\circ(C_2H_2, g) = -1300$ kJ·mol^{-1},

$\Delta H_c°(C_2H_6, g) = -1560$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H_c°(H_2, g) = -286$ kJ·mol^{-1}.

4D.16 Determinate l'entalpia relativa alla combustione parziale del metano a monossido di carbonio, $2\ CH_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + 4\ H_2O(l)$, in base a $\Delta H_c°(CH_4, g) = -890$ kJ·mol^{-1} e $\Delta H_c°(CO, g) = -283{,}0$ kJ·mol^{-1}.

4D.17 In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate l'entalpia standard della reazione tra acido nitrico puro e idrazina:

$$4\ HNO_3(l) + 5\ N_2H_4(l) \longrightarrow 7\ N_2(g) + 12\ H_2O(l)$$

4D.18 In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate l'entalpia standard della reazione tra carbonato di magnesio e acido cloridrico:

$$MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

4D.19 Calcolate l'entalpia di reazione relativa alla sintesi del gas bromuro di idrogeno, $H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2\ HBr(g)$, in base ai dati che seguono:

$$NH_3(g) + HBr(g) \longrightarrow NH_4Br(s) \quad \Delta H° = -188{,}32\ kJ$$
$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) \quad \Delta H° = -92{,}22\ kJ$$
$$N_2(g) + 4\ H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ NH_4Br(s) \quad \Delta H° = -541{,}66\ kJ$$

4D.20 Calcolate l'entalpia di reazione relativa alla formazione del bromuro di alluminio anidro, $2\ Al(s) + 3\ Br_2(g) \rightarrow 2\ AlBr_3(s)$, in base ai dati che seguono:

$$2\ Al(s) + 6\ HBr(aq) \longrightarrow 2\ AlBr_3(aq) + 3\ H_2(g) \quad \Delta H° = -1061\ kJ$$
$$HBr(g) \longrightarrow HBr(aq) \quad \Delta H° = -81{,}15\ kJ$$
$$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ HBr(g) \quad \Delta H° = -72{,}80\ kJ$$
$$AlBr_3(s) \longrightarrow AlBr_3(aq) \quad \Delta H° = -368\ kJ$$

4D.21 Sulla base dei dati dell'entalpia standard di formazione tratti dall'Appendice 2A, calcolate l'entalpia standard di reazione di ognuna delle reazioni seguenti:
(a) stadio finale della produzione dell'acido nitrico:

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$$

(b) sintesi industriale del trifluoruro di boro:

$$B_2O_3(s) + 3\ CaF_2(s) \longrightarrow 2\ BF_3(g) + 3\ CaO(s)$$

(c) formazione di un solfuro per azione del solfuro di idrogeno sulla soluzione acquosa di una base:

$$H_2S(aq) + 2\ KOH(aq) \longrightarrow K_2S(aq) + 2\ H_2O(l)$$

4D.22 Sulla base dei dati dell'entalpia standard di formazione tratti dall'Appendice 2A, calcolate l'entalpia standard di reazione di ognuna delle reazioni seguenti:
(a) rimozione del solfuro di idrogeno dal gas naturale:

$$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$$

(b) l'ossidazione dell'ammoniaca:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

(c) la formazione di acido fosforoso:

$$P_4O_6(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ H_3PO_3(aq)$$

4D.23 Calcolate l'entalpia standard di formazione del pentossido di diazoto in base ai dati che seguono

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \quad \Delta H° = -114{,}1\ kJ$$
$$4\ NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2O_5(g) \quad \Delta H° = -110{,}2\ kJ$$

e tenendo presente l'entalpia standard di formazione dell'ossido nitrico, NO (vedi Appendice 2A).

4D.24 Una reazione importante che si svolge nell'atmosfera è $NO_2(g) \rightarrow NO(g) + O(g)$, causata dalla luce. Quanta energia deve fornire il Sole per provocarla? Calcolate l'entalpia standard della reazione sulla base dei dati seguenti:

$$O_2(g) \longrightarrow 2\ O(g) \quad \Delta H° = -498{,}4\ kJ$$
$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H° = -200\ kJ$$

nonché delle ulteriori informazioni fornite dall'Appendice 2A.

4D.25 L'entalpia di combustione di 1,00 mol CH4(g) a diossido di carbonio e vapore acqueo è −802 kJ a 298 K. Calcolate l'entalpia di questa combustione alla temperatura della fiamma di un becco Bunsen a 1200 K.

4D.26 L'amminoacido glutammina (Gln) è prodotto nel nostro organismo dalla reazione, catalizzata da un enzima, dell'amminoacido glutammato (Glu) con lo ione ammonio:

$$C_5H_8NO_4(aq) + NH_4\ 1(aq) \longrightarrow C_5H_{10}N_2O_3(aq)\ 1\ H_2O(l) \quad \Delta H° = +21{,}8\ kJ\ a\ 298\ K$$

Calcolate l'entalpia di questa reazione a 80,0 °C basandovi sui dati forniti nell'Appendice 2A e sulle seguenti informazioni: $C_{p,m}(Gln, aq) = 187{,}0$ J·K^{-1}·mol^{-1}, $C_{p,m}(Glu, aq) = 177{,}0$ J·K^{-1}·mol^{-1}, $C_{p,m}(NH_4^+, aq) = 79{,}9$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

4D.27 (a) In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate l'entalpia di vaporizzazione del benzene (C_6H_6) a 298,2 K. L'entalpia standard di formazione del benzene gassoso è +82,93 kJ·mol^{-1}. (b) Posto che per il benzene liquido, $C_{P,m} = 136{,}1$ J·K^{-1}·mol^{-1} e che, per il benzene gassoso, $C_{P,m} = 81{,}67$ J·K^{-1}·mol^{-1}, calcolate l'entalpia di vaporizzazione del benzene in corrispondenza del punto di ebollizione (353,2 K). (c) Confrontate il valore ricavato nella parte (b) con quello rilevabile nella Tabella 4C.1. Qual è l'origine della differenza tra i due valori?

4D.28 (a) In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate l'entalpia necessaria per vaporizzare 1 mol $CH_3OH(l)$ a 298,2 K. (b) Posto che la capacità termica molare, $C_{P,m}$, del metanolo liquido è 81,6 J·K^{-1}·mol^{-1} e quella del metanolo gassoso è 43,89 J·K^{-1}·mol^{-1}, calcolate l'entalpia di vaporizzazione del metanolo al punto di ebollizione (64,7 °C). (c) Confrontate il valore ricavato nella parte (b) con quello rilevabile nella Tabella 4C.1. Qual è l'origine della differenza tra i due valori?

4D.29 Ricavate la legge di Kirchhoff per una reazione della forma $A + 2\ B \rightarrow 3\ C + D$, considerando la variazione di entalpia molare di ciascuna sostanza causata dall'aumento della temperatura da T_1 a T_2.

4D.30 Servitevi delle capacità termiche molari a volume costante stimate e riportate nel Capitolo 4C del testo (come multipli di R) per stimare a vostra volta la variazione dell'entalpia di reazione di $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ ove la temperatura venga elevata da 300 K a 500 K. Ignorate i contributi vibrazionali alla capacità termica. Alla temperatura superiore la reazione è più o meno esotermica?

CAPITOLO **4E**

I diversi contributi all'entalpia

Come si applica il concetto di entalpia in chimica?

Quali caratteristiche molecolari contribuiscono all'entalpia?

Capitolo 4D La termochimica → **Capitolo 4E** I diversi contributi all'entalpia

Un aspetto ricorrente della scienza è il fatto che una comprensione più profonda della materia si ottiene osservando come le sue proprietà scaturiscano dal comportamento dei singoli atomi e molecole. La termodinamica tratta le proprietà della materia su scala macroscopica, ma la vostra comprensione di questi aspetti aumenterà notevolmente se capirete l'origine di quelle proprietà su scala atomica.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La vostra conoscenza della termodinamica viene arricchita in questo capitolo dalla correlazione tra alcune proprietà termodinamiche, come l'entalpia di reazione, e le proprietà atomiche e molecolari.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete aver compreso i concetti di entalpia come funzione di stato (Capitolo 4C). Questo Capitolo fa riferimento alla ionizzazione e alla cattura elettronica, trattate nel Capitolo 1F, e alla forza dei legami, discussa nel Capitolo 2D.

4E.1 La formazione degli ioni

In termodinamica si impiegano due grandezze strettamente correlate ai concetti di energia di ionizzazione, I, e di affinità elettronica, E_{ea}, che abbiamo introdotto nel Capitolo 1F. L'**entalpia di ionizzazione**, ΔH_{ion}, è la variazione di entalpia standard per mole di atomi per la perdita di un elettrone. Per un elemento qualsiasi X:

$$\text{ionizzazione: } X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-(g), \qquad \Delta H_{ion}$$

L'**entalpia di cattura elettronica**, ΔH_{eg}, è l'analoga quantità per l'acquisizione di elettroni (il pedice «eg» sta per «electronic gain», ossia cattura elettronica in inglese):

$$\text{cattura elettronica: } X(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g), \qquad \Delta H_{eg}$$

Osservate che l'entalpia di acquisizione elettronica e l'affinità elettronica (definite nel Capitolo 1F) hanno segno opposto. Pertanto, l'entalpia di cattura elettronica è negativa se l'acquisizione di elettroni libera energia (come accade in qualsiasi processo esotermico).

Le entalpie di ionizzazione e di cattura elettronica sono numericamente molto simili (se si eccettua il cambiamento di segno tra E_{ea} e ΔH_{eg}) alle corrispondenti variazioni di energia: possono differire di alcuni kilojoule per mole, e a meno che non sia necessaria una precisione molto elevata, di solito è possibile utilizzare le energie elencate nelle Figure 1F.8 e 1F.12 e nell'Appendice 2. L'andamento dei loro valori corrisponde all'andamento dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica, che abbiamo delineato nel Capitolo 1F. Di conseguenza, gli atomi dei metalli alcalini hanno entalpie di ionizzazione basse (positive) e gli atomi degli alogeni hanno entalpie di acquisizione elettronica fortemente negative.

> Le entalpie di ionizzazione e di cattura elettronica sono le versioni termodinamiche dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

> **O** Le energie mostrate nelle figure del Capitolo 1F possono essere considerate come variazioni dell'energia interna a $T = 0$, e si riferiscono alla variazione di energia quando è occupato, inizialmente, soltanto lo stato fondamentale. A $T > 0$, la popolazione si distribuisce su tutti gli stati disponibili, e la variazione di energia interna riflette tale distribuzione. In pratica, quando tutta la popolazione si trova nello stato fondamentale alle temperature ordinarie, la differenza numerica tra le due quantità è piccola.

4E.2 Il ciclo di Born-Haber

Dato un solido, la differenza di entalpia molare tra il solido e il gas costituito dagli ioni ampiamente separati si definisce **entalpia reticolare** del solido stesso, ΔH_L (dove «L» sta per «lattice», reticolo in inglese):

$$\Delta H_L = H_m(\text{ioni, g}) - H_m(\text{solido}) \qquad (1)$$

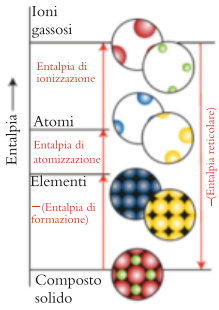


Figura 4E.1 In un ciclo di Born-Haber si sceglie una sequenza di stadi che parte e termina nello stesso punto (il composto solido, ad esempio). L'entalpia reticolare è la variazione di entalpia che accompagna lo stadio inverso alla formazione del solido a partire dagli ioni in fase gassosa. La somma delle variazioni entalpiche associate agli stadi che compongono il ciclo è 0 essendo l'entalpia una funzione di stato.

Tabella 4E.1
Valori dell'entalpia reticolare a 25 °C (kJ·mol^{-1})

Alogenuri							
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
$BeCl_2$	3071	$MgCl_2$	2524	$CaCl_2$	2260	$SrCl_2$	2153
		MgF_2	2961	$CaBr_2$	1984		
Ossidi							
MgO	3850	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
Solfuri							
MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832

L'entalpia reticolare può essere identificata con il calore necessario a vaporizzare il solido in ioni ampiamente distanziati, a pressione costante. Maggiore è l'entalpia reticolare, maggiore è il calore necessario. Nel Capitolo 2A abbiamo calcolato l'*energia* reticolare. Le *entalpie* reticolari differiscono dalle energie reticolari solamente di pochi joule a mole e possono essere interpretate in modo analogo.

Nel Capitolo 2A abbiamo spiegato come si possano determinare le variazioni di energia che accompagnano la formazione di un solido ionico sulla base di un modello, il «modello ionico», in cui il principale contributo all'energia reticolare è dato dall'interazione elettrostatica tra gli ioni. Tuttavia, un modello può soltanto fornire una stima, e potrebbe anche rivelarsi errato: quindi, è importante essere in grado di misurare l'entalpia reticolare, e non solo stimarla. Se l'energia reticolare misurata e quella calcolata sono simili, si può concludere con ragionevole certezza che, per la sostanza in esame, il modello ionico sia affidabile. Se invece le due energie sono significativamente diverse, allora il modello ionico per quella sostanza deve essere affinato o persino scartato.

L'entalpia reticolare dei solidi non si presta a essere misurata direttamente. Tuttavia, essendo l'entalpia una funzione di stato, la si può ricavare indirettamente combinando altre misure. Il procedimento sfrutta il **ciclo di Born-Haber**, un «circuito» di stadi successivi che comprendono la formazione del reticolo solido dagli ioni gassosi. In un ciclo di Born-Haber ci si immagina di separare gli elementi in atomi, di ionizzare gli atomi, di ricombinare gli ioni in fase gassosa per formare il solido ionico e poi di formare nuovamente gli elementi a partire dal solido ionico (Figura 4E.1). L'unica incognita è l'entalpia reticolare, vale a dire l'opposto dell'entalpia relativa allo stadio in cui il solido ionico si forma a partire dagli ioni gassosi. Per il ciclo completo di Born-Haber la somma delle variazioni entalpiche è uguale a zero, poiché l'entalpia del sistema deve essere uguale all'inizio e alla fine del ciclo. Nella Tabella 4E.1 sono elencate alcune entalpie reticolari determinate in questo modo.

ESEMPIO 4E.1 **L'applicazione del ciclo di Born-Haber al calcolo dell'entalpia reticolare**

Il cloruro di potassio è utilizzato come antigelo privo di tossicità per gli animali domestici. Durante lo studio di questo tipo di applicazione, è utile comprendere le proprietà termodinamiche del materiale che state impiegando. Concepite e applicate un ciclo di Born-Haber per calcolare l'entalpia reticolare del cloruro di potassio.

PREVISIONE Un'occhiata alla Tabella 4E.1 mostra che le tipiche entalpie reticolari dei solidi ionici sono dell'ordine di 1000 kJ·mol^{-1}, per cui dovreste attendervi un risultato simile per KCl.

STRATEGIA Si trovano le variazioni entalpiche di ciascun passaggio, incominciando dagli elementi puri: atomizzandoli, cioè dissociandoli negli atomi allo stato gassoso (passaggi a e b), ionizzando questi atomi sempre allo stato gassoso (passaggi c e d), permettendo a essi di formare il solido ionico (cui corrisponde l'entalpia reticolare con segno invertito, $-\Delta H_L$) e poi ritrasformando quest'ulti-

mo negli elementi puri (passaggio e). I passaggi c e d richiedono entalpie di ionizzazione per la formazione dei cationi ed entalpie di cattura elettronica per la formazione degli anioni. Purché non vi occorra una precisione elevatissima, potete usare le energie di ionizzazione e le affinità elettroniche, facendo attenzione al segno di queste ultime. Poiché la somma di tutte le variazioni di entalpia lungo il ciclo è zero, si può risolvere in funzione dell'entalpia reticolare, ΔH_L.

RISOLUZIONE La Figura 4E.2 riproduce i passaggi descritti di seguito.

(a) Si trova ΔH_f(K, g) nell'Appendice 2A.

$$K(s) \longrightarrow K(g) \qquad +89\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

(b) Si trova ΔH_f(Cl, g) nell'Appendice 2A,

$$\tfrac{1}{2}\,Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad +122\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

(c) Si trova l'energia di ionizzazione di K nell'Appendice 2D.

$$K(g) \longrightarrow K^+(g) + e^-(g) \qquad +418\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

(d) Si scrive l'entalpia di cattura elettronica di Cl come l'opposto dell'affinità elettronica (Appendice 2D)

$$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad -349\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

(e) Dai dati riportati nell'Appendice 2A si scrive KCl, $-\Delta H_f$(KCl).

$$KCl(s) \longrightarrow K(s) + \tfrac{1}{2}\,Cl_2(g) \qquad -(-437\ kJ{\cdot}mol^{-1})$$

Si formula il ciclo a somma zero.

$$\{\overbrace{89 + 122}^{(a+b)} + \overbrace{418 - 349}^{(c+d)} - \Delta H_L - \overbrace{(-437)}^{(e)}\}\ kJ{\cdot}mol^{-1} = 0$$

Si risolve per ΔH_L, l'entalpia della reazione $KCl(s) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

$$\Delta H_L = (89 + 122 + 418 - 349 + 437)\ kJ{\cdot}mol^{-1} = +717\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

CONCLUSIONE L'entalpia reticolare del cloruro di potassio è 717 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, dell'ordine di grandezza previsto.

Autoesame 4E.1A Calcolate l'entalpia reticolare del cloruro di calcio, $CaCl_2$, applicando i dati delle Appendici 2A e 2D.

[*Risposta*: 2259 $kJ{\cdot}mol^{-1}$]

Autoesame 4E.1B Calcolate l'entalpia reticolare del bromuro di magnesio, $MgBr_2$, applicando i dati delle Appendici 2A e 2D.

Esercizi correlati 4E.1–4E.3

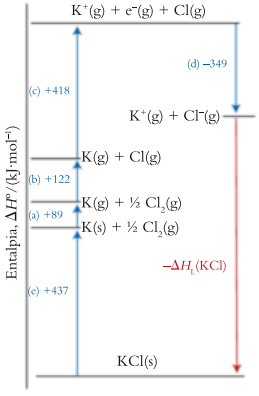


Figura 4E.2 Il ciclo di Born-Haber nella determinazione dell'entalpia reticolare del cloruro di potassio (vedi Esempio 4E.1). Le variazioni di entalpia sono espresse in kilojoule per mole.

La forza dell'interazione tra gli ioni in un solido è espressa dall'entalpia reticolare, che si può determinare utilizzando un ciclo di Born-Haber.

4E.3 L'entalpia di legame

La forza di un legame chimico è misurata dall'**entalpia di legame**, ΔH_B, cioè dalla differenza tra l'entalpia standard molare della molecola, X—Y (poniamo H_3C—OH) e i suoi frammenti X e Y (per esempio $\cdot CH_3$ e $\cdot$OH) in fase gassosa:

$$\Delta H_B\,(X—Y) = \{H_m°(X, g) + H_m°(Y, g)\} - H_m°\,(X—Y, g) \qquad (2)$$

Mentre l'entalpia reticolare è il calore richiesto (a pressione costante) per scindere una sostanza ionica in ioni gassosi, l'entalpia di legame è il calore necessario a pressione costante per scindere un tipo specifico di legame covalente. Per esempio, l'entalpia di legame di H_2 si ricava dall'equazione termochimica

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \qquad \Delta H° = +436\ kJ$$

e vale ΔH_B(H—H) = 436 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Le entalpie di legame sono sempre positive, perché la scissione di un legame richiede inevitabilmente calore. In altri termini,

Tabella 4E.2
Valori dell'entalpia di legame delle molecole biatomiche

Molecola	ΔH_B/(kJ·mol^{-1})
H_2	436
N_2	944
O_2	496
CO	1074
F_2	158
Cl_2	242
Br_2	193
I_2	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

La procedura moderna per la stima dell'entalpia di reazione prevede l'impiego di software in commercio per determinare le entalpie di formazione di reagenti e dei prodotti, e per calcolarne poi la differenza.

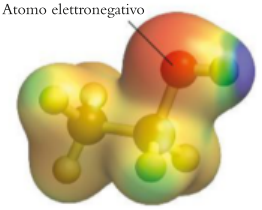


Figura 4E.3 Diagramma del potenziale elettrostatico dell'etanolo, C_2H_5OH. Un atomo elettronegativo (qui l'ossigeno) può attrarre a sé gli elettroni da parti della molecola più distanti, come mostra il colore rosso sull'atomo O. In tal modo, può influire sulla forza dei legami anche tra atomi ai quali non si lega direttamente.

La scissione di un legame è sempre endotermica mentre la formazione di un legame è sempre esotermica.

La Tabella 4E.2 riporta l'entalpia di legame di alcune molecole biatomiche.

L'energia di dissociazione (Capitolo 2D) è l'*energia* richiesta per scindere un legame a $T = 0$; l'entalpia di legame è la variazione di *entalpia standard* alla temperatura di interesse (di solito, 298 K). Le due quantità, in genere, differiscono solo di alcuni kilojoule per mole. A meno che non sia richiesta una precisione elevata, si possono usare indifferentemente le energie di legame o le entalpie di legame. Poiché i loro valori numerici sono così simili, l'andamento delle entalpie di legame riflette quello delle energie di legame (vedi Capitolo 2D).

In una molecola poliatomica gli atomi presenti esercitano tutti la loro attrazione (grazie all'elettronegatività, vedi Capitolo 2D) sull'intero insieme degli elettroni della molecola (Figura 4E.3), e ciò fa sì che da un composto all'altro la forza del legame tra gli atomi di una determinata coppia vari leggermente. Per esempio, l'entalpia di legame di O—H nell'acqua, HO—H (492 kJ·mol^{-1}) è alquanto diversa da quella dello stesso legame nel metanolo, CH_3O—H (437 kJ·mol^{-1}). Queste differenze non sono però elevatissime, per cui l'**entalpia di legame media**, che viene indicata anch'essa con il simbolo ΔH_B, costituisce comunque un criterio di previsione della forza del legame considerato in tutte le molecole che lo contengono (Tabella 4E.3).

L'entalpia di reazione può essere stimata con l'ausilio delle entalpie di legame medie, determinando l'energia totale necessaria a scindere i legami dei reagenti e formare quelli dei prodotti. In pratica si tiene conto solamente dei legami che mutano. Dato che i valori dell'entalpia di legame si riferiscono a sostanze gassose, per servirsi dei valori tabulati, le sostanze devono essere tutte gassose o essere rese tali.

Tabella 4E.3
Valori dell'entalpia di legame media

Legame	ΔH_B/(kJ·mol^{-1})	Legame	ΔH_B/(kJ·mol^{-1})
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C⋯C*	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	270
C—N	305	N—Cl	200
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

* Nel benzene.

ESEMPIO 4E.2 **L'impiego delle entalpie di legame per stimare l'entalpia di reazione**

Le entalpie di legame medie possono essere impiegate per stimare l'entalpia di una reazione quando non sono disponibili dati precisi. Si calcoli l'entalpia della reazione tra bromo liquido e propene gassoso per formare l'1,2-dibromopropano liquido. L'entalpia di vaporizzazione di Br_2 è 29,96 kJ·mol^{-1}, e quella di $CH_3CHBrCH_2Br$ è 35,61 kJ·mol^{-1}. La reazione è la seguente:

$$Br_2(l) + CH_3CH{=}CH_2(g) \longrightarrow CH_3CHBrCH_2Br(l)$$

PREVISIONE Nei reagenti devono essere scissi due legami (Br—Br e C=C), mentre nel prodotto si formano tre legami (C—C e due C—Br). Poiché si formano più legami di quanti se ne scindono, ci si deve attendere che la reazione sia esotermica. Occorre energia per vaporizzare il bromo, ma può essere bilanciata da quella che si libera quando il prodotto condensa. Tuttavia, il legame C=C ha un'elevata entalpia di legame, per cui vi dovete attendere che la reazione sia, complessivamente, solo lievemente esotermica.

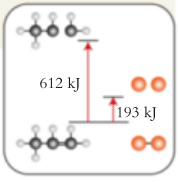
STRATEGIA Decidete quali legami si scindono e quali si formano. Utilizzate le entalpie medie di legame fornite nella Tabella 4E.3 per calcolare la variazione di entalpia quando si rompono i legami dei reagenti, e la variazione di entalpia

quando si formano i legami del nuovo prodotto. Per le molecole diatoniche, sfruttate le informazioni presenti nella Tabella 4E.2 per le molecole specifiche. Poi, sommate la variazione di entalpia richiesta per scindere i legami dei reagenti (un valore positivo) alla variazione di entalpia che si verifica quando si formano i legami del prodotto (un valore negativo). Infine, dato che le entalpie di legame sono fornite per sostanze allo stato gassoso, tenete conto delle appropriate entalpie di vaporizzazione.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che le entalpie di legame medie, riportate in tabella, siano prossime alle entalpie di legame reali dei reagenti e dei prodotti.

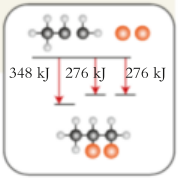
RISOLUZIONE

Reagenti: si scindono 1 mol di legami C═C in $CH_3CH{=}CH_2$ (valore medio 612 kJ·mol^{-1}) e 1 mol di legami Br—Br in Br_2 (193 kJ·mol^{-1}).



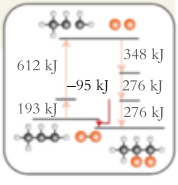
$$\Delta H° = \overbrace{612\ \text{kJ}}^{\text{C=C}} + \overbrace{193\ \text{kJ}}^{\text{Br—Br}} = +805\ \text{kJ}$$

Prodotti: si formano 1 mol di legami C—C (valore medio 348 kJ·mol^{-1}) e 2 mol di legami C—Br) (valore medio 276 kJ·mol^{-1}). Le variazioni di entalpia per la *formazione* dei legami nei prodotti è l'opposto di questa somma di valori.



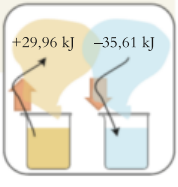
$$\Delta H° = -\{\overbrace{348\ \text{kJ}}^{\text{C—C}} + (2 \times \overbrace{276\ \text{kJ}}^{\text{C—Br}})\} = -900\ \text{kJ}$$

La variazione di entalpia complessiva coincide con la somma delle variazioni delle entalpie di legame.



$$\Delta H° = 805\ \text{kJ} + (-900\ \text{kJ}) = -95\ \text{kJ}$$

Il bromo dev'essere vaporizzato, e quindi a questo risultato deve essere aggiunta l'entalpia di vaporizzazione di 1 mol Br_2(l). Quando il prodotto condensa allo stato liquido, viene rilasciato calore, pertanto deve essere sottratta l'entalpia di vaporizzazione di 1 mol di $C_3H_6Br_2$(l).



$$\Delta H° = -95\ \text{kJ} + \overbrace{29{,}96\ \text{kJ}}^{\Delta H_{vap}(Br_2)} - \overbrace{35{,}61\ \text{kJ}}^{\Delta H_{vap}(C_3H_6Br_2)} = -101\ \text{kJ}$$

L'equazione termochimica è

$$Br_2(l) + CH_3CH{=}CH_2(g) \longrightarrow CH_3CHBrCH_2Br(l) \qquad \Delta H° = -101\ \text{kJ}$$

CONCLUSIONE La reazione è esotermica, come previsto. Nonostante si formino più legami di quanti vengono scissi, l'entalpia di legame di C═C è grande e di conseguenza l'entalpia di reazione complessiva è piccola.

Autoesame 4E.2A Stimate l'entalpia standard della reazione

$$CCl_3CHCl_2(g) + 2\ HF(g) \longrightarrow CCl_3CHF_2(g) + 2\ HCl(g).$$

[*Risposta*: −24 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 4E.2B Stimate l'entalpia standard della reazione nella quale 1,00 mol CH_4(g) reagiscono con F_2(g) producendo CH_2F_2(g) e HF(g).

Esercizi correlati 4E.5-4E.7

È utile sapere che... l'uso delle entalpie di legame medie è rischioso in quanto le entalpie effettive di legame possono differire considerevolmente dai valori medi.

L'entalpia di legame media è la variazione media dell'entalpia molare che accompagna la dissociazione di un determinato tipo di legame.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto come correlare alcune variazioni di entalpia alle variazioni che hanno luogo a livello molecolare, tra cui la ionizzazione, la cattura di elettroni e la dissociazione di un legame. Avete inoltre imparato come impiegare un ciclo di Born-Haber per dedurre il valore dell'entalpia reticolare a partire da altri dati.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Definire e applicare l'entalpia di ionizzazione e l'entalpia di cattura elettronica (Paragrafo 4E.1).
- ☐ **2.** Calcolare l'entalpia reticolare mediante un ciclo di Born-Haber (Esempio 4E.1).
- ☐ **3.** Con l'ausilio delle entalpie di legame medie stimare l'entalpia standard di una reazione (Esempio 4E.2).

CAPITOLO 4E Esercizi

4E.1 Sulla base della Figura 1F.12, dell'Appendice 2A, dell'Appendice 2D e dei dati seguenti, calcolate l'entalpia reticolare di Na_2O: $\Delta H_f°(Na_2O) = -409\ kJ·mol^{-1}$; $\Delta H_f°(O, g) = +249\ kJ·mol^{-1}$.

4E.2 Sulla base della Figura 1F.12, dell'Appendice 2A, dell'Appendice 2D e dei dati seguenti, calcolate l'entalpia reticolare di $AlBr_3$: $\Delta H_f°(Al, g) = +326\ kJ·mol^{-1}$.

4E.3 Completate la seguente tabella (tutti i valori sono espressi in kilojoule per mole).

Composto MX	$\Delta H_f°$ M(g)	ΔH_{ion}, M	$\Delta H_f°$ X(g)	ΔH_{eg}, X	ΔH_L MX	$\Delta H_f°$ MX(s)
(a) NaCl	108	494	122	−349	787	.....
(b) KBr	89	418	97	−325	.....	−394
(c) RbF	.....	402	79	−328	774	−558

4E.4 Ipotizzando che l'entalpia reticolare di $NaCl_2$ sia uguale a quella di $MgCl_2$, basatevi sui dati di entalpia dell'Appendice 2A, dell'Appendice 2D e sulla Figura 1F.12 per spiegare come mai $NaCl_2$ sia un composto improbabile.

4E.5 In base ai valori dell'entalpia di legame riportati nelle Tabelle 4E.2 e 4E.3 stimate l'entalpia di reazione di
(a) $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$
(b) $CH_4(g) + 4\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4\ HCl(g)$
(c) $CH_4(g) + CCl_4(g) \rightarrow CHCl_3(g) + CH_3Cl(g)$

4E.6 In base ai valori dell'entalpia di legame riportati nelle Tabelle 4E.2 e 4E.3 stimate l'entalpia di reazione di
(a) $HCl(g) + F_2(g) \rightarrow HF(g) + ClF(g)$, sapendo che $\Delta H_B(Cl—F) = -256\ kJ·mol^{-1}$
(b) $C_2H_4(g) + HCl(g) \rightarrow CH_3CH_2Cl(g)$
(c) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$

4E.7 In base ai valori dell'entalpia di legame riportati nelle Tabelle 4E.2 e 4E.3 stimate l'entalpia di reazione di
(a) $N_2(g) + 3F_2(g) \rightarrow 2\ NF_3(g)$
(b) $CH_3CHCH_2(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3(g)$
(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

4E.8 L'entalpia di legame in NO è $632\ kJ·mol^{-1}$, quella dello stesso legame N—O in NO_2 è $469\ kJ·mol^{-1}$. In base alle strutture di Lewis e all'entalpia di legame media della Tabella 4E.3 spiegate: (a) la differenza dell'entalpia di legame nelle due molecole; (b) il fatto che le entalpie di legame dei due legami in NO_2 siano uguali.

4E.9 Il benzene è più stabile e meno reattivo di quanto lascerebbero prevedere le strutture di Kekulé. In base ai valori dell'entalpia di legame media della Tabella 4E.3 calcolate l'abbassamento dell'energia molare quando si tenga conto della risonanza tra le strutture di Kekulé del benzene.

4E.10 Stabilite se la sostituzione di un doppio legame carbonio-carbonio con due legami semplici sia favorita da un punto di vista energetico utilizzando i dati riportati nelle Tabelle 4E.2 e 4E.3 per calcolare l'entalpia di reazione per la conversione dell'etene, C_2H_4, in etano, C_2H_6, secondo la reazione $H_2C=CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3—CH_3(g)$.

CAPITOLO 4F
L'entropia

Quali sono i concetti di base relativi all'energia? → **Capitolo 4A** Lavoro e calore

Che cosa determina la direzione delle trasformazioni che avvengono in natura? → **Capitolo 4F** L'entropia

Quali caratteristiche molecolari contribuiscono all'entropia? → **Capitolo 4G** L'interpretazione molecolare dell'entropia

La prima legge della termodinamica dice che, se avviene una reazione, l'energia totale dell'universo (il sistema reagente e il suo ambiente) rimane immutata. La prima legge, però, non affronta gli interrogativi che si nascondono dietro quel *se*. Perché certe reazioni tendono a svolgersi, mentre altre non lo fanno? E in generale, perché le cose avvengono? Per rispondere a questi interrogativi di importanza cruciale è necessario enunciare una seconda legge della termodinamica.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La seconda legge della termodinamica introduce il concetto di entropia, che è la chiave per comprendere perché una certa reazione chimica abbia una naturale tendenza ad aver luogo, mentre un'altra no.

Che cosa dobbiamo già sapere? La trattazione si fonda sui concetti collegati alla prima legge della termodinamica, e in particolare sull'entalpia (Capitolo 4C), sul lavoro di espansione di un gas ideale (Capitolo 4A), e sulla capacità termica (Capitolo 4A). Dovete inoltre avere chiaro il significato di trasformazione reversibile (Capitolo 4A).

4F.1 Le trasformazioni spontanee

Una **trasformazione spontanea** è un cambiamento che tende a verificarsi senza che intervenga alcuna influenza esterna. Un esempio semplice è il raffreddamento di un blocco di metallo caldo fino alla temperatura ambiente (Figura 4F.1). Non si è mai osservato il cambiamento inverso, cioè il riscaldamento spontaneo del blocco metallico a temperature superiori a quella ambiente. L'espansione di un gas nel vuoto ha carattere spontaneo (Figura 4F.2): un gas non ha alcuna tendenza a contrarsi spontaneamente fino a occupare una sola porzione del recipiente.

I cambiamenti spontanei non sono necessariamente veloci. Il miele tende spontaneamente a colare fuori da un barattolo capovolto, ma a bassa temperatura questo flusso può essere lentissimo. Idrogeno e ossigeno tendono a reagire per formare acqua, e in senso termodinamico la reazione è spontanea, ma una miscela dei due gas può essere conservata per secoli senza che accada nulla, a condizione di non infiammarla con una scintilla. I diamanti tendono naturalmente a trasformarsi in grafite, ma rimangono inalterati per così tanti anni che sulla scala temporale dell'uomo si può dire che sono eterni. Un processo spontaneo ha una *tendenza* naturale a svolgersi, ma non si compie necessariamente in maniera veloce, e potrebbe anche non svolgersi affatto. Ogni volta che si considerano gli aspetti termodinamici di una trasformazione, è importante ricordare che si sta studiando solo la *tendenza* di un processo ad aver luogo. Che tale tendenza trovi realizzazione in pratica è una questione di velocità: la velocità esula dal campo della termodinamica e verrà presa in considerazione nel Focus 7.

È possibile realizzare trasformazioni nel loro verso «innaturale». Per esempio, si può forzare la corrente elettrica ad attraversare un blocco di metallo e a riscaldarlo a una temperatura maggiore dell'ambiente. Si può anche costringere un gas a occupare un volume minore per mezzo di uno stantuffo. In ogni caso, però, per imporre al sistema una trasformazione non spontanea, dobbiamo escogitare una maniera per *costringerla* ad avvenire, applicando un'influenza dall'esterno. *In breve, un cambiamento non spontaneo può essere realizzato solo compiendo lavoro.*

Un processo è spontaneo se tende a verificarsi senza che alcuna influenza esterna lo promuova; i cambiamenti spontanei non sono necessariamente veloci.

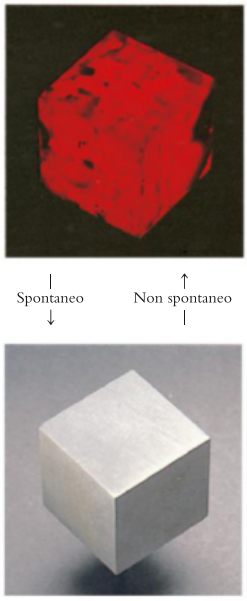


Figura 4F.1 Un blocco di metallo caldo (in alto) si raffredda spontaneamente fino alla temperatura dell'ambiente (in basso). Il processo inverso, nel quale un blocco che si trovi alla stessa temperatura dell'ambiente diviene spontaneamente caldo, non si verifica mai. (W. H. Freeman; foto di Ken Karp.)

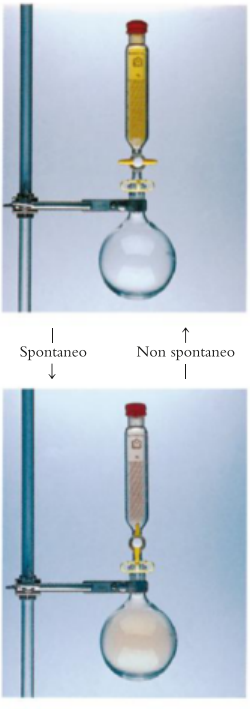


Figura 4F.2 Un gas riempie spontaneamente il proprio contenitore. Un cilindro di vetro pieno del gas bruno diossido di azoto (porzione alta dell'apparato, nell'immagine superiore) è collegato a un pallone posto sotto vuoto. Aprendo la valvola di collegamento il gas riempie spontaneamente tutti e due i compartimenti dell'apparato (illustrazione in basso). Il processo inverso, nel quale il gas, che ora è presente in tutti e due i recipienti, si raccoglie spontaneamente in quello superiore, non si verifica. (W. H. Freeman; foto di Ken Karp.)

4F.2 Entropia e disordine

Che cos'hanno in comune i cambiamenti spontanei? Consideriamo due scenari. Un blocco di metallo caldo si raffredda in una stanza a bassa temperatura mentre l'energia dei suoi atomi intensamente oscillanti si disperde nell'ambiente (l'aria e il recipiente che lo contiene). Gli atomi in continuo e veloce movimento urtano gli atomi e le molecole più lenti presenti nell'ambiente, trasferendo loro, in queste collisioni, una parte della propria energia. Il cambiamento inverso è molto improbabile, perché richiederebbe uno spostamento dell'energia dall'ambiente più freddo per concentrarsi in un piccolo blocco metallico caldo. Un tale processo richiederebbe che le collisioni degli atomi dell'ambiente, dotati di movimento meno energico, con gli atomi del metallo, in moto più energico, facessero vibrare questi ultimi in modo ancora più vigoroso. Inoltre, le molecole di un gas in moto caotico si spargono per tutto il recipiente; è altamente improbabile che tale moto disordinato le porti tutte, simultaneamente, in un unico angolo particolare. Il concetto che incomincia a emergere è che *energia e materia tendono a disperdersi in modo disordinato.*

Nel linguaggio della termodinamica questa semplice idea è espressa dal termine **entropia**, S, una misura del disordine. *Entropia bassa vuol dire poco disordine; entropia elevata significa disordine grande.* Ne consegue che il concetto appena evidenziato può essere espresso in forma di **seconda legge della termodinamica**:

> L'entropia di un sistema isolato aumenta nel corso di qualsiasi trasformazione spontanea.

Per esempio, quindi, il raffreddamento del metallo caldo si accompagna a un aumento dell'entropia, a mano a mano che l'energia si disperde nell'ambiente. Il «sistema isolato» in questo caso si considera costituito dal metallo e dal suo ambiente circostante. Analogamente l'espansione di un gas si accompagna all'aumento dell'entropia a mano a mano che le molecole si disperdono dentro il recipiente. La progressione naturale di un sistema e del suo ambiente (che nell'insieme costituiscono «l'universo») va dall'ordine al disordine, dall'organizzazione alla casualità, da entropia bassa a entropia elevata.

A condizione che la temperatura sia costante, la *variazione* dell'entropia di un sistema può essere ricavata dalla seguente espressione:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (1)$$

dove ΔS è la variazione di entropia del sistema, q è l'energia trasferita come calore e T è la temperatura (assoluta) alla quale ha luogo il trasferimento. Il pedice «rev» di q significa che l'energia deve essere trasferita reversibilmente, nel senso illustrato nel Capitolo 4A. Affinché l'energia si trasferisca reversibilmente in forma di calore, la temperatura dell'ambiente deve differire da quella del sistema in misura infinitesima ed entrambe devono essere costanti. Esprimendo il calore in joule e la temperatura in kelvin, la variazione di entropia (e l'entropia in quanto tale) risulta espressa in joule per kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

Che cosa ci dice questa equazione? Trasferendo una gran quantità di energia sotto forma di calore (q_{rev} grande) si introduce nel sistema una gran quantità di disordine e quindi ci si aspetta un grande aumento di entropia. Per un dato trasferimento di energia, ci si aspetta una variazione del disordine maggiore quando la temperatura è bassa rispetto a quando è alta. L'energia in entrata agita le molecole di un sistema freddo, scarsamente animate da un moto termico, in maniera più evidente delle molecole di un sistema caldo, già animate da un moto vigoroso. (Pensate a come starnutire nel silenzio di una biblioteca attira l'attenzione, mentre passa inosservato nel frastuono di una strada.)

ESEMPIO 4F.1 **Il calcolo della variazione di entropia conseguente al riscaldamento di un sistema**

Le rane-toro sono animali a sangue freddo, il che significa che liberano nell'ambiente tutto il calore in sovrappiù generato dal loro metabolismo. Una rana-toro, che viene studiata in un acquario di laboratorio mantenuto alla temperatura costante di 25 °C, ha trasferito reversibilmente 100 J di energia a 25 °C. Quale sarà la variazione di entropia dell'acqua?

PREVISIONE Poiché l'acqua assorbe energia in forma di calore, ci si aspetta un incremento della sua entropia.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 1 per il calcolo della variazione di entropia.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'acquario sia così grande che la sua temperatura resti praticamente costante durante il trasferimento di calore. L'Equazione 1 si applica solo a temperatura costante.

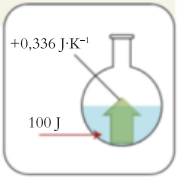
RISOLUZIONE

Si converte la temperatura in kelvin:

$$T = (273{,}15 + 25)\ \text{K} = 298\ \text{K}$$

Da $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$,

$$\Delta S = \frac{100\ \text{J}}{298\ \text{K}} = +0{,}336\ \text{J·K}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'entropia dell'acqua aumenta per effetto dell'afflusso di calore.

È utile sapere che... notate il segno + nella risposta; bisogna sempre riportare esplicitamente il segno della variazione di una quantità, anche se positivo.

Autoesame 4F.1A Calcolate la variazione di entropia che si verifica in un grande blocco di ghiaccio quando, in un congelatore, si sottraggono reversibilmente da esso 50 J di energia sotto forma di calore a 0 °C.

[*Risposta*: $-0{,}18\ \text{J·K}^{-1}$]

Autoesame 4F.1B Calcolate la variazione di entropia di una grande vasca di rame fuso quando se ne allontanano reversibilmente 50 J di energia sotto forma di calore a 1100 °C.

Esercizi correlati 4F.3, 4F.4

Una caratteristica importantissima dell'entropia che non emerge immediatamente dall'equazione 1, ma che la termodinamica permette di provare, è che *l'entropia è una funzione di stato.* Ciò si accorda con il fatto che l'entropia è una misura del disordine, perché il disordine di un sistema dipende solo dal suo stato attuale e non da come esso è stato realizzato.

Dato che l'entropia è una funzione di stato, la sua variazione in un sistema è indipendente dal percorso scelto tra i suoi stati iniziale e finale. Tale indipendenza dal percorso significa che, desiderando calcolare la differenza di entropia tra due stati congiunti da un percorso *irreversibile,* possiamo ricercare un percorso *reversibile* tra gli stessi due stati e applicare a esso l'Equazione 1. Supponiamo, per esempio, che un gas ideale subisca un'espansione libera (irreversibile) a temperatura costante. Per calcolare la variazione dell'entropia corrispondente immaginiamo che il gas subisca un'espansione reversibile isoterma tra gli stessi volumi iniziale e finale, calcoliamo il calore assorbito in questo processo e lo applichiamo nell'Equazione 1. Poiché l'entropia è una funzione di stato, la variazione calcolata per il percorso reversibile indicato vale quella relativa all'espansione libera tra gli stessi due stati.

L'entropia è una misura del disordine; in base alla seconda legge della termodinamica l'entropia dei sistemi isolati aumenta nel corso di qualsiasi processo spontaneo. L'entropia è una funzione di stato.

4F.3 Entropia e volume

Quando una data quantità di materia si distribuisce in un volume maggiore o si mescola con un'altra sostanza, ci attendiamo che l'entropia aumenti. Questi processi, infatti, disperdono le molecole della sostanza su un volume maggiore e aumentano il **disordine posizionale**, cioè il disordine correlato alle posizioni

delle molecole. La variazione di entropia che accompagna l'espansione isoterma di un gas illustra questo aspetto, e può essere calcolata applicando concetti che derivano dalla prima legge della termodinamica.

COME SI FA?

La deduzione della dipendenza dell'entropia di un gas ideale dal suo volume si basa sul fatto che, se l'espansione (o la compressione) è isoterma, T è costante e quindi si può applicare direttamente l'equazione 1. Dato che $\Delta U = q + w$ e che, per l'espansione isoterma di un gas ideale, $\Delta U = 0$ (Capitolo 4B), allora $q = -w$: l'uguaglianza implica che l'energia persa dal sistema nel compiere lavoro di espansione sia rimpiazzata da un afflusso di energia sotto forma di calore, per cui l'energia interna resta constante. La stessa relazione si applica se si effettua la trasformazione reversibilmente: $q_{rev} = -w_{rev}$. In conclusione, per calcolare q_{rev}, calcoliamo il lavoro effettuato quando il gas si espande reversibilmente e isotermicamente e poi cambiamo il segno. Per calcolare tale lavoro, usiamo l'Equazione 4 del Capitolo 4A ($w_{rev} = -RT\ln(V_2/V_1)$). Ne deriva che

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-w_{rev}}{T} = \frac{\overbrace{nRT\ln(V_2/V_1)}^{-w_{rev}}}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Questi calcoli mostrano che la variazione di entropia che un gas ideale registra espandendosi isotermicamente dal volume V_1 al volume V_2 è

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2)$$

dove n è la quantità di molecole del gas (in moli) e R la costante dei gas (in joule per kelvin per mole). Quando il volume finale è maggiore di quello iniziale ($V_2 > V_1$), la variazione di entropia è positiva, vale a dire che l'entropia aumenta, come ci si aspetta (Figura 4F.3).

Pur avendo calcolato la variazione di entropia per un percorso reversibile, essendo l'entropia una funzione di stato l'Equazione 2 ci fornisce anche la variazione di entropia per un gas che si espande *irreversibilmente* tra gli stessi due stati, a una data temperatura costante. Non bisogna, però, saltare alla conclusione che non vi sia alcuna differenza tra processi reversibili e processi irreversibili: finora abbiamo considerato solo la variazione di entropia del sistema e non abbiamo ancora esaminato ciò che accade a carico dell'ambiente, discussione che rimandiamo al Capitolo 4I.

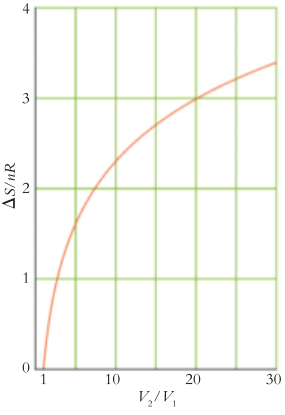


Figura 4F.3 La variazione di entropia quando un campione di gas perfetto si espande a temperatura costante. Si è riportato in grafico $\Delta S/nR$ in funzione del rapporto tra volume finale e volume iniziale. L'entropia mostra una dipendenza logaritmica dal volume.

ESEMPIO 4F.2 **Il calcolo della variazione entropica per l'espansione isoterma di un gas**

I meteorologi devono comprendere in che modo le proprietà termodinamiche dell'aria sono influenzate da condizioni diverse e, a tal scopo, possono iniziare studiando il comportamento dell'azoto, il principale componente dell'aria stessa. Qual è la variazione di entropia del gas se si espande isotermicamente 1,00 mol N_2(g) da 22,0 L a 44,0 L?

PREVISIONE Poiché un volume maggiore offre più posizioni nelle quali le molecole del gas possono disperdersi, ci si aspetta che l'entropia aumenti.

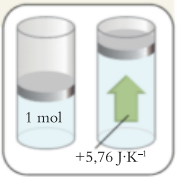
STRATEGIA Si applica l'Equazione 2 per calcolare la variazione di entropia per l'espansione isoterma tra il volume iniziale e quello finale.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'azoto si comporti da gas ideale.

RISOLUZIONE

Da $\Delta S = nR\ln(V_2/V_1)$,

$$\Delta S = (1{,}00\text{ mol}) \times (8{,}3145\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \ln\frac{44{,}0\text{ L}}{22{,}0\text{ L}}$$
$$= +5{,}76\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'entropia aumenta con l'aumentare dello spazio accessibile al gas.

È utile notare che... la variazione di entropia *di 1 mole* di sostanza è riportata in modo diverso dalla variazione di entropia *per mole* di sostanza: le unità della prima sono joule per kelvin ($J \cdot K^{-1}$), quelle della seconda sono joule su kelvin per mole ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

Autoesame 4F.2A Calcolate la variazione di entropia molare di un gas ideale quando viene compresso isotermicamente a un terzo del volume iniziale.

[*Risposta*: $-9{,}13\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

Autoesame 4F.2B Calcolate la variazione di entropia molare del diossido di carbonio lasciato espandere isotermicamente fino a 10 volte il volume iniziale (considerate CO_2 un gas ideale).

Esercizi correlati 4F.5, 4F.6

La variazione di entropia che accompagna la compressione o l'espansione isoterma di un gas ideale può essere espressa in termini delle pressioni iniziale e finale. Per farlo, si applica la legge del gas ideale, nella fattispecie la legge di Boyle, per esprimere il rapporto dei volumi che compare nell'Equazione 2 come rapporto tra pressioni iniziale e finale. Poiché la pressione è inversamente proporzionale al volume (legge di Boyle), sappiamo che a temperatura costante $V_2/V_1 = P_1/P_2$. Pertanto,

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad (3)$$

Autoesame 4F.3A Calcolate la variazione di entropia quando la pressione di 1,50 mol Ne(g) viene diminuita isotermicamente da 20,00 bar a 5,00 bar. Supponete che il comportamento sia ideale.

[*Risposta*: $+17{,}3\ J \cdot K^{-1}$]

Autoesame 4F.3B Calcolate la variazione di entropia quando la pressione di 70,9 g di cloro gassoso viene diminuita isotermicamente da 3,00 kPa a 24,00 kPa. Supponete che il comportamento sia ideale.

4F.4 Entropia e temperatura

Che il disordine di un sistema debba aumentare per effetto del riscaldamento è prevedibile, perché l'apporto di energia intensifica l'agitazione termica delle molecole. Il riscaldamento fa aumentare il **disordine termico**, cioè quello associato all'agitazione termica delle molecole. L'Equazione 1 può essere adattata al calcolo della variazione di entropia che accompagna la variazione di temperatura di un sistema.

COME SI FA?

Per calcolare la variazione di entropia di un sistema dovuta a una variazione di temperatura, teniamo presente innanzitutto che l'Equazione 1 si applica solo quando il calore viene fornito al sistema mentre la temperatura si conserva costante. Salvo in casi speciali, ciò può avvenire soltanto per trasferimenti infinitesimi di calore, e questo impone di suddividere il calcolo in un numero infinito di stadi infinitesimi, ognuno dei quali si svolge a una temperatura costante ma leggermente diversa, e di sommare poi tutte le variazioni infinitesime.

Per un trasferimento reversibile infinitesimo dq_{rev} alla temperatura T, l'aumento di entropia sarà anch'esso infinitesimo e, invece dell'Equazione 1, si scrive

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Si può correlare l'energia fornita in forma di calore con l'aumento della temperatura, dT, da essa provocato, mediante la capacità termica, C, del sistema:

$$dq_{rev} = C dT$$

(Questa equazione è la forma infinitesimale dell'Equazione 5b del Capitolo 4A, $q = C\Delta T$, che si applica anch'essa ai cambiamenti reversibili). Combinando le due equazioni precedenti si ha

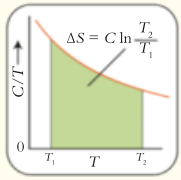
$$dS = \frac{C dT}{T}$$

Supponiamo ora che la temperatura del campione aumenti da T_1 a T_2. La variazione complessiva dell'entropia è la somma (l'integrale) di tutti questi cambiamenti infinitesimi:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T}$$

Nell'ipotesi che la capacità termica sia indipendente dalla temperatura nel campo di temperatura in esame, C può essere estratto dall'integrale, il che fornisce:

$$\Delta S = C\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$



Per il calcolo si è sfruttato l'integrale standard

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{costante}$$

Un risultato importante, che deriva da questo calcolo (come già accennato nel Capitolo 4A), è che l'integrale definito di una funzione tra due estremi può essere identificato con l'area sottostante il grafico della funzione e compresa tra i due estremi. In questo caso, una variazione di entropia quando una sostanza viene riscaldata corrisponde all'area sottostante la curva di C/T in funzione di T tra la temperatura iniziale e quella finale).

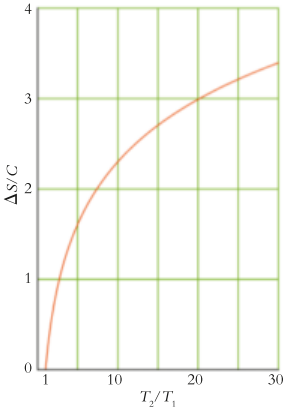


Figura 4F.4 La variazione di entropia quando un campione viene scaldato, per un sistema a capacità termica costante (C) nell'intervallo di interesse. Si è riportato in grafico $\Delta S/C$ in funzione del rapporto tra temperatura finale e temperatura iniziale. L'entropia mostra una dipendenza logaritmica dalla temperatura.

Si è dimostrato che, a condizione di poter considerare costante la capacità termica nel campo di temperatura utilizzato, la variazione di entropia che ha luogo riscaldando un sistema da T_1 a T_2 è data da

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \textbf{(4)}$$

dove C è la capacità termica del sistema (C_V se il volume è costante, C_p se è costante la pressione). La **Figura 4F.4** mostra la dipendenza della variazione di entropia dal rapporto tra le temperature finale e iniziale.

Che cosa ci dice questa equazione? Se T_2 è maggiore di T_1, allora $T_2/T_1 > 1$ e il logaritmo del rapporto risulta positivo, quindi è positiva anche ΔS, ciò che equivale a un aumento di entropia all'aumentare della temperatura. Maggiore è la capacità termica di una sostanza, maggiore è l'aumento di entropia per una data variazione di temperatura.

ESEMPIO 4F.3 **Il calcolo della variazione di entropia dovuta a un aumento della temperatura**

Se foste ingegneri in una centrale per la produzione di energia, potreste avere la necessità di studiare gli effetti del riscaldamento sull'aria in una turbina. Per alcuni scopi, potete usare l'azoto come modello dell'aria. A volume costante si riscalda da 20 °C a 400 °C un campione di azoto del volume di 20,0 L a 5,00 kPa. Quale variazione di entropia subisce l'azoto? La capacità termica molare del gas a volume costante, $C_{V,m}$, è 20,81 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

PREVISIONE Poiché il disordine termico di un sistema aumenta con l'aumentare della temperatura, ci si aspetta una variazione positiva dell'entropia.

STRATEGIA Per poter applicare l'Equazione 4, si deve prima di tutto convertire la temperatura in kelvin e trovare la quantità di molecole di gas (in moli) utilizzando la legge del gas ideale nella forma $n = PV/RT$. Essendo i dati espressi in litri e kilopascal, si userà R in tali unità. Si applica poi l'Equazione 4, con la capacità termica a volume costante, $C_V = nC_{V,m}$. Come sempre si eviteranno gli errori di arrotondamento, rimandando il calcolo numerico all'ultimo stadio possibile.

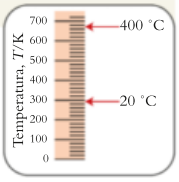
Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'azoto sia un gas ideale (per il calcolo di n) e che C_V sia costante nell'intervallo di temperatura.

RISOLUZIONE

Convertiamo la temperatura in kelvin.

$$T_1 = 20 + 273{,}15\ \text{K} = 293\ \text{K}$$

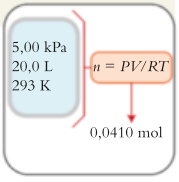
$$T_2 = 400 + 273{,}15\ \text{K} = 673\ \text{K}$$



Troviamo la quantità di N_2 da $PV = nRT$ nella forma $n = P_1V_1/RT_1$.

$$n = \frac{(5{,}00\ \text{kPa}) \times (20{,}0\ \text{L})}{(8{,}3145\ \text{L·kPa·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (293\ \text{K})}$$

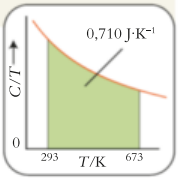
$$= \frac{5{,}00 \times 20{,}0}{8{,}3145 \times 293}\text{mol} = 0{,}0410\ldots\ \text{mol}$$



Calcoliamo la variazione di entropia da $\Delta S = C \ln (T_2/T_1)$, con $C = nC_{V,\text{m}}$.

$$\Delta S = 0{,}0410\ldots\ \text{mol} \times (20{,}81\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\frac{673\ \text{K}}{293\ \text{K}}$$

$$= +0{,}710\ \text{J·K}^{-1}$$



CONCLUSIONE La variazione è positiva (un aumento), come previsto.

Autoesame 4F.4A A volume costante si aumenta la temperatura di 1,00 mol He(g) da 25 °C a 300 °C. Quale sarà la variazione di entropia dell'elio? Presupponete un comportamento ideale e applicate $C_{V,\text{m}} = 3/2R$ dal Capitolo 4C. [*Risposta*: $+8{,}15\ \text{J·K}^{-1}$]

Autoesame 4F.4B Si aumenta la temperatura di un campione di acciaio inossidabile di 5,5 g da 20 °C a 100 °C. Quale risulta la variazione entropica? La capacità termica specifica dell'acciaio inossidabile è $0{,}51\ \text{J·(°C)}^{-1}\text{·g}^{-1}$.

Esercizi correlati 4F.7, 4F.8

La strategia di identificare un percorso reversibile tra gli stati iniziale e finale può essere applicata a qualsiasi trasformazione, persino quando si ha il cambiamento di più di una variabile.

ESEMPIO 4F.4 **Il calcolo della variazione di entropia quando cambiano sia la temperatura sia il volume**

Nella produzione di ferro in altoforno, aria compressa e ossigeno sono insufflati all'interno del minerale metallico fuso. Gli ingegneri devono comprendere gli aspetti termodinamici di ciascuna parte del processo, per esempio le variazioni dell'entropia dell'ossigeno, in modo da poterlo ottimizzare. In un esperimento, 1,00 mol O_2(g) è stata compressa repentinamente (e irreversibilmente) da 5,00 L a 1,00 L agendo su uno stantuffo, e nel processo la temperatura del gas è aumentata da 20,0 °C a 25,2 °C. Qual è la variazione di entropia del gas?

PREVISIONE L'entropia diminuirà per effetto della compressione, ma aumenterà per effetto dell'innalzamento termico. Poiché l'innalzamento termico è modesto, ci si aspetta una complessiva diminuzione dell'entropia, ma è bene eseguire i calcoli per averne conferma.

STRATEGIA Poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo calcolare la sua variazione scegliendo un percorso reversibile che porti allo stesso stato finale; nel caso in esame, cambiano due variabili, per cui possiamo ipotizzare i seguenti due stadi:

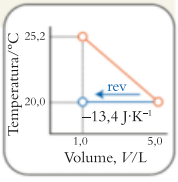
Stadio 1 Compressione isoterma reversibile alla temperatura iniziale dal volume iniziale al volume finale (si applica l'Equazione 2).
Stadio 2 Aumento della temperatura del gas a volume finale costante, fino alla temperatura finale (si applica C_V nell'Equazione 4).

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che l'ossigeno si comporti idealmente e che C_V sia costante nell'intervallo di temperature considerato.

RISOLUZIONE

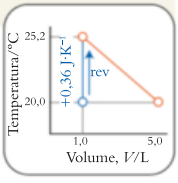
Stadio 1 Dall'Equazione 2, $\Delta S = nR\ln(V_2/V_1)$,

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\frac{1{,}00\ \text{L}}{5{,}00\ \text{L}}$$
$$= -13{,}4\ \text{J·K}^{-1}$$



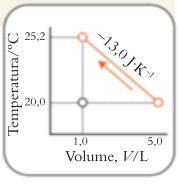
Stadio 2 Da $\Delta S = C_V\ln(T_2/T_1)$ con $C_V = nC_{V,\text{m}}$,

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\frac{298{,}4\ \text{K}}{293{,}2\ \text{K}}$$
$$= +0{,}36\ \text{J·K}^{-1}$$



Si sommano le variazioni entropiche dei due stadi, $\Delta S = \Delta S$ (stadio 1) + ΔS (stadio 2).

$$\Delta S = (-13{,}4 + 0{,}36)\ \text{J·K}^{-1} = -13{,}0\ \text{J·K}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, la diminuzione dell'entropia dovuta a una compressione di 5 volte è molto maggiore dell'incremento dovuto al piccolo innalzamento termico.

Autoesame 4F.5A Calcolate la variazione di entropia se si diminuisce il volume di 2,00 mol Ar(g) da 10,00 L a 5,00 L mentre la temperatura decresce da 300 K a 100 K. Supponete che il comportamento sia ideale.

[*Risposta*: $-38{,}9\ \text{J·K}^{-1}$]

Autoesame 4F.5B Calcolate la variazione di entropia se si aumenta la pressione di 23,5 g di ossigeno gassoso da 2,00 kPa a 8,00 kPa mentre la temperatura aumenta da 240 K a 360 K. Supponete che il comportamento sia ideale.

Esercizi correlati 4F.11, 4F.12

L'entropia di un sistema aumenta se aumenta la sua temperatura e se aumenta il suo volume.

4F.5 Entropia e stato fisico

Quando un solido fonde, le sue molecole diventano più disordinate; quindi, prevediamo che l'entropia debba aumentare. Analogamente ci attendiamo un aumento di entropia anche maggiore quando un liquido vaporizza, perché le sue molecole occupano un volume di gran lunga maggiore e il loro moto è altamente caotico. Per applicare l'Equazione 1 al calcolo della variazione di entropia di una sostanza che subisce una transizione di fase alla sua temperatura di transizione occorre tener conto di tre fattori.

1. Alla temperatura di transizione (come il punto di ebollizione, se la transizione è la vaporizzazione) la temperatura della sostanza rimane costante anche se viene somministrato calore.

Tutta l'energia fornita serve a determinare la transizione di stato, per esempio la conversione da liquido a vapore, quindi non provoca aumento della temperatura. La T che figura al denominatore nell'Equazione 1 è pertanto una costante e si può porre uguale alla temperatura di transizione (in kelvin). La temperatura a cui un solido fonde quando la pressione è di 1 atm è denominata **punto di fusione normale**. La temperatura alla quale un liquido bolle quando la pres-

sione è di 1 atm è il **punto di ebollizione normale**. Quando la pressione è di 1 bar, queste temperature di transizione sono rispettivamente chiamate **punto di fusione standard**, T_f (dove «f» sta per fusione), e **punto di ebollizione standard**, T_b («b» da «boiling», il termine inglese per ebollizione). In pratica, la differenza tra valori normali e standard è trascurabile.

2. Alla temperatura di una transizione di fase il trasferimento del calore avviene reversibilmente.

Posto che la pressione esterna sia costante (poniamo a 1 atm), l'innalzamento della temperatura dell'ambiente di un infinitesimo provoca la completa vaporizzazione, e l'abbassamento della temperatura, altrettanto infinitesimo, provoca la completa condensazione.

3. Dato che la transizione si svolge a pressione costante (per esempio, 1 atm), il calore fornito è uguale alla variazione di entalpia della sostanza (Capitolo 4C).

Di conseguenza, nell'espressione della variazione di entropia possiamo sostituire q_{rev} con la ΔH relativa alla transizione di stato.

L'**entropia di vaporizzazione**, ΔS_{vap}, è la variazione di entropia per mole di molecole che accompagna la transizione di un liquido allo stato di vapore. Il calore necessario a vaporizzare una mole di liquido a pressione costante uguaglia l'entalpia di vaporizzazione (ΔH_{vap}, Capitolo 4C). Segue allora dall'Equazione 1, ponendo $q_{rev} = \Delta H_{vap}$, che

$$\text{alla temperatura di ebollizione: } \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \qquad (5)$$

dove ΔH_{vap} è l'entalpia di vaporizzazione *al punto di ebollizione*. Quando liquido e vapore si trovano nel proprio stato standard (entrambi puri, entrambi a 1 bar) e la temperatura di ebollizione è riferita a 1 bar (non a 1 atm), parliamo di **entropia standard di vaporizzazione** e la indichiamo con $\Delta S_{vap}°$. Ancora una volta, è importante ricordare che questo valore rappresenta la variazione di entropia molare *alla temperatura del punto di ebollizione*, e può essere piuttosto diverso dal suo valore a un'altra temperatura. Le entropie standard di vaporizzazione sono tutte positive, per cui le si riporta di norma senza indicarne il segno.

Che cosa ci dice questa equazione? Se una sostanza presenta forze intermolecolari molto intense, sarà necessaria molta energia per vaporizzarla e ΔS_{vap} avrà un valore elevato. Tuttavia, le forze intermolecolari intense aumentano anche la temperatura di ebollizione, che compare al denominatore. Quindi, questi due effetti possono bilanciarsi e l'entropia di vaporizzazione può risultare simile per molte sostanze.

Autoesame 4F.6A Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione dell'argon al punto di ebollizione normale (vedi Tabella 4C.1).

[*Risposta*: 74 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

Autoesame 4F.6B Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione dell'acqua al punto di ebollizione normale (vedi Tabella 4C.1).

La Tabella 4F.1 elenca i valori dell'entropia di vaporizzazione per un certo numero di liquidi ai loro punti di ebollizione. Questi dati, come altri, rivelano una singolare regolarità: molti si avvicinano a 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Tale osservazione va sotto il nome di **regola di Trouton**; la spiegazione è che quando un liquido si trasforma in vapore si verifica approssimativamente lo stesso aumento di disordine posizionale, per cui ci si può attendere che la variazione entropica sia pressappoco la stessa. Dato che i gas hanno tutti comportamento simile, le deviazioni consistenti dalla regola di Trouton stanno a indicare di norma che nello stato liquido le molecole godono di un'organizzazione più ordinata di quella caratteristica della maggior parte dei liquidi, per cui all'atto della loro vaporizzazione si verifica un aumento di disordine più cospicuo.

Tabella 4F.1
Valori dell'entropia standard di vaporizzazione al punto normale di ebollizione*

Liquido	T_b/K	ΔS_{vap}° /(J·K^{-1}·mol^{-1})
Acetone	329,4	88,3
Acqua	373,2	109
Ammoniaca	239,7	97,6
Argon	87,3	74
Benzene	353,2	87,2
Elio	4,22	20
Etanolo	351,5	124
Mercurio	629,7	94,2
Metano	111,7	73
Metanolo	337,8	105

* Il punto normale di ebollizione è la temperatura di ebollizione alla pressione di 1 atm.

Le molecole dei liquidi, d'altronde, godono di un ordine relativamente elevato se danno luogo a interazioni intermolecolari ampie. È il caso delle molecole di acqua, che partecipano a una vasta trama di legami a idrogeno; liquidi come l'acqua manifestano tipicamente entropia di vaporizzazione maggiore di 85 J·K^{-1}·mol^{-1}.

Riflessione Gli atomi di mercurio non formano legami a idrogeno. Come si spiega, allora, l'elevata entropia di vaporizzazione del mercurio liquido?

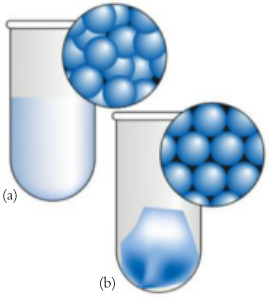


Figura 4F.5 Rappresentazione della disposizione delle molecole in (a) un liquido e (b) un solido. Quando il liquido congela le sue molecole si dispongono secondo un reticolo ordinato, per cui si verifica una diminuzione di disordine del sistema e, di conseguenza, una caduta della sua entropia. L'entropia risale nel momento in cui il solido fonde.

Autoesame 4F.7A Applicate la regola di Trouton al calcolo dell'entalpia di vaporizzazione del bromo liquido, che bolle a 59 °C.

[*Risposta*: 28 kJ · mol^{-1} (sperimentalmente 29,45 kJ · mol^{-1})]

Autoesame 4F.7B Applicate la regola di Trouton al calcolo dell'entalpia di vaporizzazione del dietil etere, $C_4H_{10}O$, che bolle a 34,5 °C.

L'aumento di entropia che caratterizza la fusione dei solidi è meno rilevante, perché un liquido è solo leggermente più disordinato di un solido (**Figura 4F.5**). Seguendo lo stesso ragionamento fatto per la vaporizzazione, l'entropia standard di fusione di una sostanza al punto di fusione (o di congelamento) risulta:

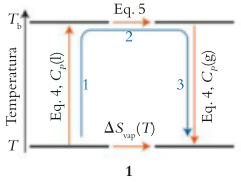
$$\text{alla temperatura di congelamento: } \Delta S_{fus}^\circ = \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_f} \qquad (6)$$

Qui ΔH_{fus}° rappresenta l'entalpia standard di fusione e T_f il punto di fusione. Le entropie di fusione sono tutte positive (fatta eccezione per l'elio-3 solido), perciò anch'esse si riportano normalmente omettendo il segno.

Autoesame 4F.8A Calcolate l'entropia standard di fusione del mercurio al punto di congelamento (vedi Tabella 4C.1).

[*Risposta*: 9,782 J·K^{-1}·mol^{-1}]

Autoesame 4F.8B Calcolate l'entropia standard di fusione del benzene al punto di fusione (vedi Tabella 4C.1).



1

Le Equazioni 5 e 6 forniscono la variazione di entropia *alla temperatura di transizione*. Il calcolo dell'entropia di transizione a una temperatura diversa richiede che si suddivida l'operazione in tre fasi (**1**). Per esempio, supponiamo di voler sapere quale sia l'entropia di vaporizzazione dell'acqua a 25 °C e 1 bar; immaginiamo di:

1. riscaldare l'acqua liquida da 25 °C fino al suo punto di ebollizione di 100 °C,
2. vaporizzarla,
3. raffreddare il vapore fino a 25 °C.

Poiché l'entropia è una funzione di stato, le variazioni di entropia per ciascuna delle tre singole fasi possono essere sommate per ottenere l'entropia di vaporizzazione a 25 °C.

ESEMPIO 4F.5 **Il calcolo dell'entropia di vaporizzazione a temperature diverse dal punto di ebollizione**

Supponiamo di voler studiare la correlazione tra le forze intermolecolari e il modo in cui le molecole aderiscono le une alle altre in un liquido; alcune informazioni potrebbero derivare dal confronto tra le entropie di vaporizzazione di alcuni liquidi. Calcolate l'entropia di vaporizzazione dell'acetone a 296 K con una pressione esterna di 1 bar. La capacità termica molare dell'acetone liquido è 127 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, il suo punto di ebollizione è 329,4 K, e la sua entalpia di vaporizzazione è 29,1 $kJ \cdot mol^{-1}$.

STRATEGIA

Stadio 1 Applichiamo l'Equazione 4 per calcolare la variazione di entropia che accompagna il riscaldamento dell'acetone dalla temperatura «iniziale» di 296 K alla temperatura «finale» di 329,4 K. Entro questo intervallo la capacità termica dell'acetone liquido si mantiene pressappoco costante.

Stadio 2 Applichiamo l'Equazione 5 per calcolare l'entropia di vaporizzazione, o ne ricerchiamo il valore nella Tabella 4F.1.

Stadio 3 Applichiamo l'Equazione 4 per calcolare la variazione entropica associata al raffreddamento del vapore di acetone dalla nuova temperatura «iniziale» di 329,4 K fino alla nuova temperatura «finale» di 296 K (un valore negativo). La capacità termica del vapore di acetone può essere stimata grazie al teorema di equipartizione (Capitolo 4B) e risulta $C_{P,m} = 4R$.

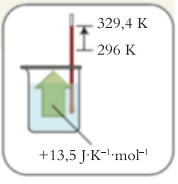
Stadio 4 Sommiamo le tre variazioni di entropia in modo da ottenere $\Delta S_{vap}°$ (a 296 K).

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che il vapore di acetone si comporti come un gas ideale e che solo le traslazioni e le rotazioni contribuiscano alla capacità termica della fase gassosa.

RISOLUZIONE

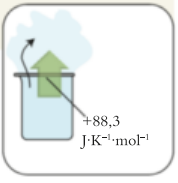
Stadio 1 Si riscalda l'acetone liquido a pressione costante. Si applica $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$ e si ha:

$$\Delta S = (127\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \ln \frac{329{,}4\ K}{296\ K} = +13{,}5\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$



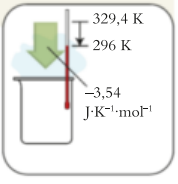
Stadio 2 Si vaporizza l'acetone al suo punto di ebollizione. Dalla Tabella 4F.1 o dall'Equazione 5 si ricava:

$$\Delta S_{vap}° = \frac{29\,100\ J \cdot mol^{-1}}{329{,}4} = +88{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$



Stadio 3 Si raffredda il vapore di acetone. Da $\Delta S = CP \ln(T_2/T_1)$ e $C_{P,m} = 4R$, si ha:

$$\Delta S = \overbrace{(33{,}26\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})}^{4R} \ln \frac{296\ K}{329{,}4\ K} = -3{,}54\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$



Stadio 4 Si sommano le entropie calcolate negli stadi precedenti.

$$\begin{aligned}\Delta S_{vap}°(296\ K) &= (13{,}5 + 88{,}3 - 3{,}54)\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ &= +98{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Autoesame 4F.9A Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione dell'etanolo, C_2H_5OH, a 285,0 K, assumendo che la capacità termica molare a pressione costante del vapore di etanolo sia 78,3 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ in questo intervallo di temperature (vedi Tabelle 4A.2 e 4C.1).

[*Risposta*: 140 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

Autoesame 4F.9B Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione del benzene, C_6H_6, a 276,0 K, assumendo che la capacità termica molare a pressione costante del vapore di benzene sia 82,4 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ in questo intervallo di temperature (vedi Tabelle 4A.2 e 4C.1).

Esercizi correlati 4F.17, 4F.18

All'atto della sua fusione e della sua vaporizzazione l'entropia di una sostanza aumenta.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Sapete che cosa significa il termine «spontaneo» in termodinamica. Avete imparato che l'entropia è una misura del grado di disordine di un sistema isolato e che essa aumenta in qualsiasi processo spontaneo. Avete imparato inoltre che l'entropia di una sostanza aumenta se aumentano il suo volume o la sua temperatura, e quando essa fonde o vaporizza.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la variazione di entropia relativa a un trasferimento di calore reversibile (Esempio 4F.1).
- ☐ **2.** Determinare la variazione di entropia che accompagna l'espansione o la compressione isoterma di un gas ideale (Esempi 4F.2 e 4F.4).
- ☐ **3.** Calcolare la variazione di entropia dovuta al cambiamento di temperatura di una sostanza (Esempi 4F.3 e 4F.4).
- ☐ **4.** Calcolare l'entropia standard di un cambiamento di stato alla temperatura di transizione e a una temperatura differente (Esempio 4F.5).

CAPITOLO 4F Esercizi

4F.1 Il corpo umano genera calore al tasso di circa 100 W (1 W = 1 J·s^{-1}). (a) A quale tasso il vostro organismo genera entropia nell'ambiente, considerato a 20 °C? (b) Quanta entropia generate nel corso di una giornata? (c) L'entropia generata sarebbe maggiore o minore se vi trovaste in una stanza a 30 °C? Argomentate.

4F.2 Un riscaldatore per acquari è tarato a 362 W (1 W = 1 J·s^{-1}). (a) A quale tasso genera entropia in un acquario di grandi dimensioni mantenuto a 27 °C? (b) Quanta entropia genera nel corso di una giornata? (c) L'entropia generata sarebbe maggiore o minore se l'acquario fosse mantenuto a 21 °C? Argomentate.

4F.3 (a) Calcolate la variazione di entropia di un blocco di rame a 25 °C che assorba 65 J di energia da un riscaldatore. (b) Se il blocco si trova a 100 °C e assorbe 65 J di energia dal riscaldatore, quale sarà la variazione della sua entropia? (c) Spiegate l'eventuale differenza.

4F.4 (a) Calcolate la variazione di entropia di 255 g di acqua a 0,0 °C che assorbono 326 J di energia da un riscaldatore. (b) Se 1,0 L di acqua si trova a 99 °C, qual è la sua variazione di entropia? (c) Spiegate l'eventuale differenza.

4F.5 Calcolate la variazione di entropia associata all'espansione isoterma di 5,25 mol di atomi di gas ideale da 24,252 L a 34,058 L.

4F.6 Calcolate la variazione di entropia associata alla compressione isoterma di 0,720 mol di atomi di gas ideale da 24,32 L a 3,90 L.

4F.7 Supponendo che la capacità termica del gas ideale sia indipendente dalla temperatura, calcolate la variazione di entropia associata all'innalzamento reversibile della temperatura di 1,00 mol di atomi di gas ideale da 37,6 °C a 157,9 °C a (a) pressione costante; (b) volume costante.

4F.8 Supponendo che la capacità termica del gas ideale sia indipendente dalla temperatura, calcolate la variazione di entropia associata all'abbassamento reversibile della temperatura di 4,10 mol di atomi di gas ideale da 225,71 °C a −12,50 °C a (a) pressione costante; (b) volume costante.

4F.9 Calcolate la variazione di entropia quando la pressione di 1,50 mol Ne(g) diminuisce isotermicamente da 15,0 atm a 0,500 atm. Assumete che il gas abbia un comportamento ideale.

4F.10 Calcolate la variazione di entropia quando la pressione di 70,9 g di metano gassoso aumenta isotermicamente da 7,00 kPa a 350,0 kPa. Assumete il comportamento ideale.

4F.11 Nel test di un motore a combustione interna, 3,00 L di azoto gassoso a 18,5 °C sono stati compressi repentinamente (e irreversibilmente) a 0,500 L spostando uno stantuffo. Nel processo la temperatura del gas è aumentata a 28,1 °C. Assumendo che il gas si comporti idealmente, qual è la sua variazione di entropia?

4F.12 Calcolate la variazione di entropia quando la pressione di 5,75 g di elio gassoso diminuisce da 320,0 kPa a 40,0 kPa mentre la temperatura diminuisce da 423 K a 273 K. Assumete il comportamento ideale.

4F.13 In base ai dati della Tabella 4C.1 o dell'Appendice 2A calcolate la variazione di entropia relativa a (a) il congelamento di 1,00 mol H_2O(l) a 0,00 °C ; (b) la vaporizzazione di 50,0 g di etanolo, C_2H_5OH, a 351,5 K.

4F.14 In base ai dati della Tabella 4C.1, calcolate la variazione di entropia relativa a (a) la vaporizzazione di 2,40 mol H_2O(l) a 100 °C e 1 atm; (b) il congelamento di 4,50 g di etanolo, C_2H_5OH, a 158,7 K.

4F.15 (a) Con l'ausilio della regola di Trouton stimate il punto di ebollizione del dimetil etere, CH_3OCH_3, sapendo che $\Delta H_{vap}^\circ = 21{,}51\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (b) Sulla base dei dati reperibili in letteratura o su Internet, trovate il punto di ebollizione effettivo del dimetil etere e confrontate il valore con quello ricavato applicando la regola di Trouton. Spiegate eventuali differenze.

4F.16 (a) Con l'ausilio della regola di Trouton stimate il punto di ebollizione della metilammina, CH_3NH_2, sapendo che $\Delta H_{vap}^{\circ} = 25{,}60\ kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Sulla base dei dati reperibili in letteratura o su Internet, trovate il punto di ebollizione effettivo della metilammina e confrontate il valore con quello ricavato applicando la regola di Trouton. Spiegate eventuali differenze.

4F.17 Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione dell'acqua a 85 °C, sapendo che la sua entropia standard di vaporizzazione a 100 °C è $109{,}0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e che le capacità termiche molari a pressione costante dell'acqua liquida e del vapore d'acqua sono, rispettivamente, $75{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e $33{,}6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, in questo intervallo di temperature.

4F.18 Calcolate l'entropia standard di vaporizzazione dell'ammoniaca a 210,0 K, sapendo che le capacità termiche molari a pressione costante dell'ammoniaca liquida e del vapore d'ammoniaca sono, rispettivamente, $80{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e $35{,}1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, in questo intervallo di temperature (vedi Tabella 4C.1).

CAPITOLO **4G**

L'interpretazione molecolare dell'entropia

Che cosa determina la direzione delle trasformazioni che avvengono in natura?

Quali caratteristiche molecolari contribuiscono all'entropia?

Come si misura l'entropia?

Capitolo 4F L'entropia → **Capitolo 4G** L'interpretazione molecolare dell'entropia → **Capitolo 4H** Le entropie assolute

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Un'abilità che è importante sviluppare è la capacità di correlate le proprietà termodinamiche della materia su scala macroscopica alle proprietà delle molecole che costituiscono il campione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete conoscere la definizione termodinamica di entropia (Capitolo 4F) e le proprietà quantomeccaniche di una particella nella scatola (Capitolo 1C).

Nel Capitolo 4F, abbiamo introdotto l'entropia come misura del disordine molecolare. Ma che cosa significa esattamente questo concetto, e in che modo può essere espresso in modo più preciso? Nel 1877 il fisico austriaco Ludwig Boltzmann (Figura 4G.1) propose una definizione alternativa dell'entropia che ne approfondì il significato a livello molecolare. Inoltre, la sua formula permette di calcolare l'entropia *assoluta* e non, come nella definizione termodinamica ($\Delta S = q_{rev}/T$), di dedurre soltanto variazioni del suo valore.

4G.1 La formula di Boltzmann

La **formula di Boltzmann** dell'entropia è

$$S = k \ln W \qquad (1)$$

dove k è quella che oggi viene chiamata **costante di Boltzmann**, $k = 1{,}381 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$. Avevamo già incontrato questa costante nel Capitolo 4B a proposito del teorema dell'equipartizione, e avevamo visto che essa è correlata con la costante dei gas da $R = kN_A$. La quantità W indica *il numero dei modi in cui è possibile organizzare gli atomi o le molecole del campione mantenendone uguale l'energia totale*. Ciascuna disposizione delle molecole del campione configura un diverso **microstato**, per cui W è uguale al numero di microstati corrispondenti alla medesima energia. Un microstato dura tipicamente solo un istante; perciò, quando misuriamo le proprietà macroscopiche del sistema, misuriamo in effetti una media estesa ai tanti microstati che il sistema ha occupato nel corso della misura. L'entropia calcolata dalla formula di Boltzmann prende il nome di **entropia statistica**.

Per comprendere l'Equazione 1 immaginiamo di avere un grande numero di repliche del sistema in esame; ciascuna replica ha la stessa energia totale, ma può presentare una diversa disposizione delle singole molecole rispetto ai livelli energetici accessibili. Immaginiamo ora che le repliche siano tutte contenute in una scatola e scegliamole a caso, una alla volta. Se esiste un unico modo di conseguire una data energia (per esempio, tutte le molecole sono esattamente nello stesso livello di energia), allora $W = 1$. In questo caso, tutte le repliche, qualunque venga scelta, avranno esattamente la stessa distribuzione di molecole e si troveranno nello stesso microstato. Un simile sistema presenta entropia zero ($\ln 1 = 0$) e disordine zero, perché ogni volta che scegliamo ritroviamo il sistema in un microstato identico. Possiamo essere certi che la scelta sarà la stessa in ogni caso. Tuttavia, se esiste più di un modo di organizzare le molecole del campione per conseguire la stessa energia, allora non tutte le repliche scelte saranno uguali. Per esempio, se si può conseguire una certa energia adottando 1000 microstati diversi ($W = 1000$), allora sussiste solo 1 probabilità su 1000 di scegliere uno *specifico* microstato tra tutti questi 1000. Poiché il disordine del sistema è maggiore per questo stato che per quello con $W = 1$, l'entropia per tale stato è maggiore di zero.



Figura 4G.1 Ludwig Boltzmann (1844-1906). La sua formula dell'entropia (espressa in una antica notazione dei logaritmi) divenne il suo epitaffio. (Ltd & Co. KG/Alamy.)

O Un gruppo di ipotetiche repliche di un sistema corrispondenti alle stesse condizioni è un *insieme*.

ESEMPIO 4G.1 **Il calcolo dell'entropia statistica**

Talvolta gli scienziati si sorprendono di proprietà apparentemente anomale della materia oggetto di studio, Quando si prendono in esame tali anomalie, esse possono rivelare utili informazioni sulla struttura della materia. Si calcoli l'entropia di un minuscolo campione solido costituito da quattro molecole biatomiche di un composto come il monossido di carbonio, CO, a $T = 0$, quando (a) le quattro molecole sono disposte in un cristallo perfetto in cui tutte le molecole sono allineate con gli atomi C a sinistra (Figura 4G.2 in alto a sinistra) e (b) le quattro molecole assumono orientazioni casuali (però parallele, tutte le altre immagini di Figura 4G.2).

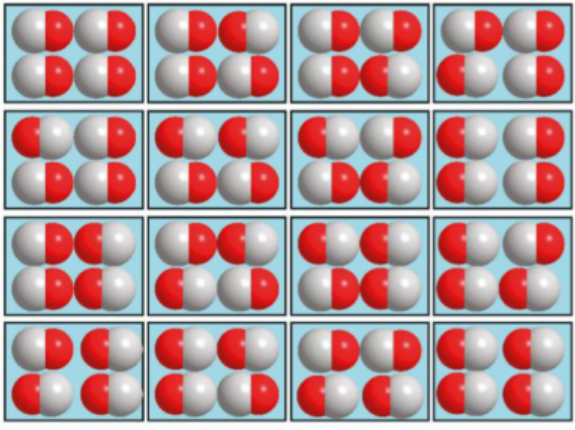


Figura 4G.2 Un minuscolo campione di monossido di carbonio solido costituito da quattro molecole. Quando sussiste una sola maniera di disporre le molecole in modo che puntino tutte nello stesso verso (in alto a sinistra nell'immagine), l'entropia del solido è pari a zero. Quando sono possibili tutte e sedici la maniere di disporre quattro molecole di CO, l'entropia del solido risulta maggiore di zero.

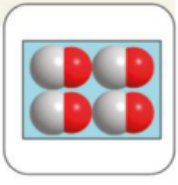
PREVISIONE Ci si aspetta che a $T = 0$ il campione in (a) abbia entropia nulla, perché non presenta disordine né in fatto di posizione né in fatto di energia, dal momento che tutte le molecole sono nello stato energetico più basso. Il campione in (b) ha un disordine maggiore, per cui ci si aspetta un valore positivo di entropia.

STRATEGIA Per trovare il numero di microstati di un sistema, si determina per prima cosa il numero di orientazioni, O, che ciascuna molecola può adottare e che hanno la stessa energia. Dato che ogni molecola può adottare O orientazioni, il numero dei microstati è O preso N volte, $O \times O \times O \ldots$, dove N è il numero totale di molecole nel sistema. Il numero di microstati in un sistema di questo genere è pertanto $W = O^N$. Si impiega poi tale valore di W nella formula di Boltzmann (Equazione 1) per calcolare l'entropia del campione.

RISOLUZIONE (a) Poiché esiste un'unica maniera di disporre le molecole nel cristallo perfetto, $W = 1$.

Da $S = k \ln W$ e $W = 1$

$$S = k \ln 1 = 0$$



In questo caso ciascun elemento dell'insieme è identico agli altri, e si può esser certi che tutte le scelte possibili forniscono lo stesso microstato.

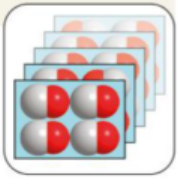
(b) Poiché ciascuna delle quattro molecole può assumere due orientazioni, il numero totale dei modi di disporle è 2 per ciascuna molecola, preso 4 volte in tutto (cioè: $O = 2$ e $N = 4$):

$$W = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$$

ovvero 16 diversi assetti corrispondenti alla stessa energia totale. Ora c'è solo 1 probabilità su 16 di scegliere un determinato microstato dell'insieme, il che rende meno certo lo stato effettivo del sistema. L'entropia di questo minuscolo solido sarà pertanto:

Da $S = k \ln W$ e $W = 2^4$,

$$S = k \ln 2^4 = (1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times \ln 16$$
$$= 3{,}828 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'entropia del solido disordinato è superiore a quella del solido perfettamente ordinato.

Autoesame 4G.1A Calcolate l'entropia di un campione solido nel quale le molecole possono assumere una qualsiasi tra tre orientazioni caratterizzate da uguale energia a $T = 0$. Supponete che il campione contenga 30 molecole.

[*Risposta*: $4{,}5 \times 10^{-22}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$]

Autoesame 4G.1B Calcolate l'entropia di un campione di solido nel quale si suppone che una molecola di benzene sostituito, C_6H_5F, possa assumere una qualsiasi tra sei orientazioni di uguale energia a $T = 0$. Ipotizzate che il campione sia costituito da 1,0 mol di molecole.

Esercizi correlati 4G.1, 4G.2

Prendiamo in esame una dimensione di campione più realistica di quella nell'Esempio 4G.1, poniamo un campione contenente 1,00 mol CO, corrispondente a $6{,}02 \times 10^{23}$ molecole di CO, ognuna delle quali orientabile in due possibili maniere: vi sono $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$ (un numero di dimensioni astronomiche) microstati differenti, e 1 probabilità su $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$ di estrarre un dato microstato con una scelta alla cieca. L'entropia a $T = 0$ è

$$\begin{aligned} S &= k \ln 2^{6{,}02\times 10^{23}} \overset{\ln x^a = a \ln x}{=} k \times (6{,}02 \times 10^{23}) \times \ln 2 \\ &= (1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times (6{,}02 \times 10^{23}) \times \ln 2 \\ &= 5{,}76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \end{aligned}$$

Misurando l'entropia di 1,00 mol CO(s) a temperature prossime a $T = 0$ (impiegando la tecnica descritta nel Capitolo 4G), si trova il valore $4{,}6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$. Tale valore, detto **entropia residua** del campione, cioè l'entropia di un campione a $T = 0$ dovuta al disordine molecolare che sopravvive a quella temperatura, è abbastanza prossimo a $5{,}76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ da far ritenere che nel cristallo le molecole siano realmente orientate quasi a caso. La ragione sta nel fatto che il momento di dipolo della molecola di CO è molto piccolo, e quindi non avvantaggia alcuna orientazione tra quelle possibili (testa a testa, testa a coda o coda a coda), per cui le molecole si dispongono nell'uno o nell'altro modo. Per l'HCl solido in prossimità di $T = 0$ le stesse misure sperimentali forniscono $S \approx 0$, e questo valore indica che il momento di dipolo delle molecole HCl, essendo maggiore, le obbliga a un assetto ordinato; esse quindi si dispongono rigorosamente testa a coda e a $T = 0$ non sussiste disordine posizionale.

ESEMPIO 4G.2 **L'impiego della formula di Boltzmann per spiegare l'entropia residua**

L'entropia di una sostanza spesso fornisce un indizio sulla sua struttura, per esempio sul modo in cui le sue molecole sono disposte in un solido. L'entropia di 1,00 mol $FClO_3$(s) a $T = 0$ risulta $10{,}1\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$. Si suggerisca un'interpretazione.

PREVISIONE L'osservazione che l'entropia è diversa da zero a $T = 0$ suggerisce che le molecole siano soggette a disordine posizionale a quella temperatura.

STRATEGIA Dalla forma della molecola (ricavabile applicando il modello VSEPR, Capitolo 2E) si può dedurre il numero delle orientazioni assumibili, W, nel cristallo; poi si applicherà la formula di Boltzmann per verificare se quel numero di orientazioni porta al valore di S osservato.

RISOLUZIONE Una molecola $FClO_3$(s) è tetraedrica, per cui, posto che l'energia di ciascuna orientazione sia quasi identica, si può prevedere che nel cristallo assuma quattro orientazioni con l'atomo F in posizioni differenti (**Figura 4G.3**). Il numero totale dei modi di disporre le molecole in un cristallo che contenga N molecola con $O = 4$ sarà perciò

$$W = (4 \times 4 \times 4 \times \ldots \times 4)_{N\ \text{volte}} = 4^N$$

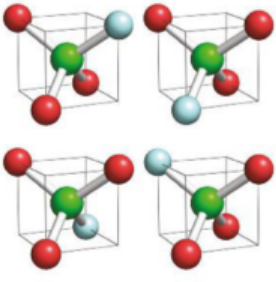
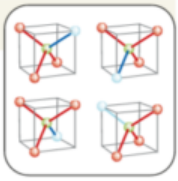


Figura 4G.3 Le quattro possibili orientazioni di una molecola tetraedrica di $FClO_3$ nel solido.

L'entropia risulta:

da $S = k \ln W$, $W = 4^N$, $N = 6{,}02 \times 10^{23}$ e $\ln x^a = a \ln x$

$$\begin{aligned} S &= k \ln 4^{6{,}02 \times 10^{23}} \\ &= (1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times (6{,}02 \times 10^{23}) \times \ln 4 \\ &= 11{,}5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \end{aligned}$$



CONCLUSIONE Questo valore è ragionevolmente prossimo a quello sperimentale di 10,1 $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, il che suggerisce che a $T = 0$ le molecole si dispongano quasi casualmente in una qualunque delle quattro possibili orientazioni.

Autoesame 4G.2A Spiegate l'osservazione sperimentale che l'entropia di 1 mol N_2O(s) a $T = 0$ vale 6 $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$.
[*Risposta*: Nel cristallo le orientazioni NNO e ONN sono ugualmente probabili]

Autoesame 4G.2B Suggerite la ragione per la quale a $T = 0$ l'entropia del ghiaccio non è nulla: riflettete su come influiscono sulla struttura del ghiaccio i legami a idrogeno.

Esercizi correlati 4G.7, 4G.8

La formula di Boltzmann correla l'entropia di una sostanza con il numero di disposizioni delle molecole che corrispondono alla stessa energia: l'entropia residua è dovuta al disordine posizionale a $T = 0$ quando è possibile più di un'orientazione della molecola.

4G.2 L'equivalenza tra entropia statistica ed entropia termodinamica

Apparentemente la definizione termodinamica dell'entropia presentata nel Capitolo 4F ($\Delta S = q_{rev}/T$) e la formula di Boltzmann per l'entropia statistica ($S = k \ln W$) sono molto diverse. Per di più, la prima è stata ricavata da considerazioni sul comportamento della materia a livello macroscopico, mentre la seconda discende da un'analisi statistica del comportamento molecolare. Per verificare che le due definizioni sono di fatto equivalenti, occorre dimostrare che le variazioni di entropia previste da ciascuna di esse sono le stesse. Sviluppando tali concetti approfondiremo anche il senso che diamo al termine «disordine».

Un possibile approccio è mostrare che per il gas ideale la formula di Boltzmann prevede la stessa dipendenza dell'entropia dal volume che si ottiene dalla definizione termodinamica [(Equazione 2 del Capitolo 4F, $\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$].

Consideriamo un gas ideale costituito da un gran numero di molecole che occupino i livelli energetici caratteristici di una particella in una scatola (Capitolo 1C); per semplicità, supponiamo la scatola unidimensionale (Figura 4G.4a), ma le stesse considerazioni si applicano a contenitori tridimensionali. A $T = 0$ (non mostrato nella figura) è occupato solo il livello di energia minima, per cui $W = 1$ e l'entropia è nulla. Non vi è «disordine», in quanto sappiamo quale stato occupa ciascuna molecola.

A qualunque temperatura $T > 0$ le molecole occupano grandi numeri di differenti livelli energetici, come appare dalla Figura 4G.4. Essendo noi liberi di distribuire le molecole in modi diversi, vi sono più microstati e $W > 1$, perciò l'entropia (che è proporzionale a $\ln W$) è maggiore di zero. Il disordine è cresciuto, perché siamo meno certi di quale stato una molecola occupi precisamente. Per esempio, in un minuscolo sistema costituito da due sole particelle, A e B, a $T = 0$ possiamo tranquillamente pensare che entrambe le molecole occupino il livello energetico più basso. Innalzando la temperatura, però, si rende disponibile un secondo livello energetico, per cui non possiamo più dire con certezza se la molecola A occupa il livello superiore e la molecola B quello fondamentale o viceversa.

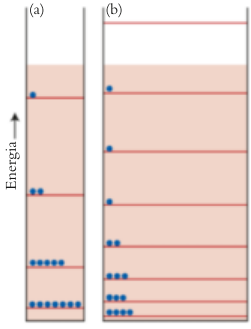


Figura 4G.4 (a) I livelli energetici della particella in una scatola a $T > 0$. (b) I livelli si avvicinano con l'aumentare della larghezza della scatola. La conseguenza è che aumenta il numero dei livelli accessibili alle particelle nella scatola a una data temperatura e, corrispondentemente, aumenta l'entropia del sistema. Il campo dei livelli accessibili per via termica è indicato dalla banda in colore. Il cambiamento dalla parte (a) alla parte (b) è un modello dell'espansione isoterma del gas ideale. L'energia totale delle particelle è la stessa in entrambi i casi; differisce solamente la distribuzione dei livelli di energia.

Aumentando a temperatura costante (con $T > 0$) la lunghezza della scatola si rendono accessibili alle molecole altri livelli energetici, perché ora essi sono più ravvicinati (Figura 4G.4b). Sulla base di quanto discusso nel Capitolo 1C, la separazione tra i livelli energetici è proporzionale a 1/lunghezza^2. Dato che ora le molecole sono distribuite in più livelli, siamo meno sicuri di quale livello energetico occupi una data molecola. Quindi, il valore di W aumenta con l'allungamento della scatola e, in virtù della formula di Boltzmann, anche l'entropia aumenta. Lo stesso ragionamento vale per una scatola tridimensionale: aumentandone il volume, aumenta anche il numero degli stati accessibili. Possiamo utilizzare questa relazione per dimostrare che l'espressione termodinamica di ΔS può essere dedotta dall'Equazione 1.

COME SI FA?

Per ricavare $\Delta S = nR\ ln\ (V_2/V_1)$ dalla formula di Boltzmann si parte supponendo che il numero dei microstati accessibili a una singola molecola sia proporzionale al volume di cui essa dispone. Allora si può scrivere $W =$ costante $\times\ V$. Per N molecole il numero dei microstati è proporzionale alla potenza N^{esima} del volume:

$$W = \overbrace{(\text{costante} \times V) \times (\text{costante} \times V) \cdots}^{N \text{ volte}}{}^{N \text{ fattori}} = (\text{costante} \times V)^N$$

In definitiva la variazione dell'entropia statistica, $S = k \ln W$, associata all'espansione isoterma di un campione di gas da V_1 a V_2 è:

$$\Delta S = k \ln (\text{costante} \times V_2)^N - k \ln (\text{costante} \times V_1)^N$$

$$\overset{\ln x^a = a \ln x}{=} Nk \ln(\text{costante} \times V_2) - Nk \ln(\text{costante} \times V_1)$$

$$\overset{\ln x - \ln y = \ln(x/y)}{=} Nk \ln \frac{\text{costante} \times V_2}{\text{costante} \times V_1} \overset{\text{eliminando le costanti}}{=} Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Questa espressione è identica all'espressione termodinamica, poiché $N = nN_A$ (dove N_A è la costante di Avogadro) e $N_A k = R$, la costante dei gas; pertanto,

$$\Delta S = \overbrace{Nk}^{nN_A} \ln \frac{V_2}{V_1} = \overbrace{nN_A k}^{R} \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tabella 4G.1
L'entropia standard molare dell'acqua a varie temperature*

Stato	Temperatura/ °C	S_m°/ $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
Solido	−273 (0 K)	3,4
	0	43,2
Liquido	0	65,2
	20	69,6
	50	75,3
	100	86,8
Vapore	100	196,9
	200	204,1

* L'«entropia standard molare» è l'entropia molare della sostanza pura, in questo caso l'acqua, a 1 bar.

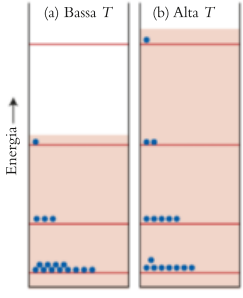


Figura 4G.5 All'aumentare della temperatura in una scatola di larghezza costante divengono accessibili più livelli energetici. Il cambiamento dalla parte (a) alla parte (b) è un modello dell'effetto del riscaldamento del gas ideale a volume costante. Il campo dei livelli accessibili per via termica è indicato dalla banda in colore. Anche l'energia media delle molecole aumenta con l'aumentare della temperatura: vale a dire con la temperatura aumentano sia l'energia interna sia l'entropia.

Almeno nel caso dell'espansione isoterma di un gas ideale, le due definizioni di entropia forniscono risultati identici. Analogamente, la formula di Boltzmann prevede l'aumento di entropia di una sostanza con l'innalzarsi della temperatura (Tabella 4G.1). Ci basiamo sullo stesso modello della particella nella scatola adottato per i gas, ma il ragionamento vale anche per i liquidi e per i solidi, anche se i loro livelli energetici sono molto più complicati. A temperature basse le molecole occupano solo una piccola parte dei livelli energetici, per cui W è piccolo e l'entropia è bassa. Innalzando la temperatura le molecole hanno accesso a grandi numeri di livelli energetici (Figura 4G.5), per cui W si eleva e aumenta anche l'entropia.

Non solo l'entropia statistica e l'entropia termodinamica conducono a conclusioni identiche, ma le loro proprietà più generali sono le stesse.

1. Sono entrambe funzioni di stato.

Dato che il numero dei microstati disponibili per il sistema dipende esclusivamente dallo stato attuale e non dalla storia pregressa, W dipende dallo stato attuale del sistema, e così anche, conseguentemente, l'entropia statistica.

2. Sono entrambe proprietà estensive.

Raddoppiando il numero delle molecole, il numero dei microstati passa da W a W^2, perciò l'entropia passa da $k \ln W$ a $k \ln W^2$, ossia a $2k \ln W$. Come l'entropia termodinamica, dunque, anche l'entropia statistica è estensiva.

3. Aumentano entrambe nel corso delle trasformazioni spontanee.

In un cambiamento di tipo irreversibile il disordine complessivo del sistema e del suo ambiente aumenta, il che vuol dire che aumenta il numero dei microstati. Se W aumenta, aumenta anche $\ln W$, e altrettanto fa l'entropia statistica.

4. Aumentano entrambe con la temperatura.

Quando la temperatura di un sistema aumenta, si rende accessibile un maggior numero di microstati, quindi aumenta l'entropia statistica.

Le equazioni utilizzate per calcolare le variazioni dell'entropia statistica e dell'entropia termodinamica conducono a risultati identici.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che esiste un collegamento tra l'entropia e la distribuzione delle molecole tra i livelli energetici disponibili per un sistema, e che tale collegamento è espresso dalla formula di Boltzmann. Avete visto come questa formula descriva la dipendenza dell'entropia di un gas ideale dal volume, e come spieghi l'aumento di entropia all'aumentare della temperatura. Sapete inoltre che l'entropia di un cristallo perfetto è nulla a $T = 0$, e vi è familiare il termine «entropia residua».

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Applicare la formula di Boltzmann per calcolare e interpretare l'entropia di un gas ideale (Esempio 4G.1).
- ☐ **2.** Prevedere il valore dell'entropia residua di sostanze semplici (Esempio 4G.2).

CAPITOLO 4G Esercizi

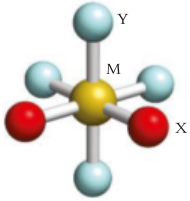
4G.1 Le nanotecnologie hanno reso possibile la creazione e la manipolazione di strutture contenenti solo poche molecole. Tuttavia, l'orientazione delle molecole in modi specifici, per assemblare tali strutture, può essere difficile. Calcolate l'entropia di una nanostruttura solida formata da 64 molecole in cui le molecole (a) sono tutte allineate nella stessa direzione; (b) sono posizionate in una qualsiasi delle quattro orientazioni possibili con la stessa energia.

4G.2 Come nell'Esercizio 4G.1, calcolate l'entropia di una nanostruttura solida composta da 16 molecole in cui le molecole (a) sono tutte allineate nella stessa direzione; (b) sono posizionate in una qualsiasi delle quattro orientazioni possibili con la stessa energia.

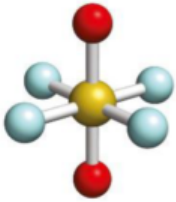
4G.3 Quale tra i cristalli singoli di BF_3 o di COF_2 dovrebbe presentare l'entropia molare più alta a $T = 0$? Perché?

4G.4 In base alla struttura di ognuna delle molecole seguenti dite quale dovrebbe avere maggiore probabilità di presentare entropia residua a $T = 0$: (a) CO_2; (b) NO; (c) N_2O; (d) Cl_2.

4G.5 Presupponendo il disordine statistico, ritenete che un cristallo di *cis*-MX_2Y_4 presenti entropia residua uguale, minore o maggiore del corrispondente isomero *trans*? Argomentate.



cis-MX_2Y_4



trans-MX_2Y_4

4G.6 Esistono tre benzeni sostituiti diversi di formula $C_6H_4F_2$. (a) Disegnate le strutture dei tre composti. (b) Supponete che gli anelli benzenici si impacchettino in maniera analoga nei reticoli cristallini. Se nello stato solido la posizione degli atomi H e F è statisticamente disordinata, quale isomero presenterà la minima entropia molare residua?

4G.7 Posto che SO_2F_2, di geometria tetraedrica, adotti nella propria forma cristallina un assetto disordinato, quale sarebbe la sua entropia molare residua?

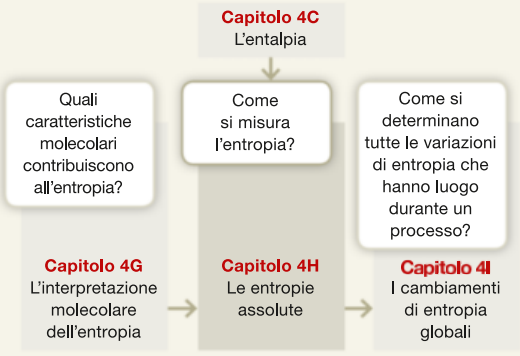
4G.8 Quale prevedete debba essere l'entropia molare residua di PH_2F, con geometria piramidale a base triangolare, se esso adottasse nella forma cristallina un assetto disordinato?

4G.9 Supponete di aver creato due minuscoli sistemi ciascuno costituito da tre atomi e che ciascun atomo possa accettare energia in quanti della stessa grandezza. (a) Quante disposizioni distinguibili sono possibili per due quanti di energia distribuiti tra i tre atomi di uno di questi sistemi? (b) Mettete ora insieme i due minuscoli sistemi. Quante disposizioni distinguibili sono possibili per due quanti di energia distribuiti tra i sei atomi? (c) In quale direzione i quanti energetici fluiranno a partire dalla disposizione iniziale?

4G.10 Supponete di aver creato due minuscoli sistemi ciascuno costituito da quattro atomi e che ciascun atomo possa accettare energia in quanti della stessa grandezza. (a) Quante disposizioni distinguibili sono possibili per due quanti di energia distribuiti tra i quattro atomi di uno di questi sistemi? (b) Mettete ora insieme i due minuscoli sistemi. Quante disposizioni distinguibili sono possibili per due quanti di energia distribuiti tra gli otto atomi? (c) A quale stato (a) o (b) compete il maggior grado di disordine?

CAPITOLO **4H**

Le entropie assolute



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Una delle principali applicazioni della termodinamica è decidere se una reazione è spontanea o no; per farlo, è fondamentale conoscere il contributo dei reagenti e dei prodotti all'entropia del sistema.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete sapere come utilizzare la definizione termodinamica di entropia per calcolare in che modo essa dipende dalla temperatura (Capitolo 4F). Questo capitolo inoltre fa un accenno all'interpretazione molecolare dell'entropia, che è stata discussa nel precedente Capitolo 4G.

L'entropia è una misura del disordine, e si può immaginare uno stato della materia perfettamente ordinato, e perciò privo sia di disordine posizionale sia, a $T = 0$, di disordine termico. Uno stato di tal genere rappresenta uno zero naturale dell'entropia, uno stato di ordine perfetto; perciò dovremmo essere in grado di definire una scala dell'entropia assoluta. Il concetto è riassunto dalla **terza legge della termodinamica**:

> L'entropia di tutti i cristalli perfetti si approssima a zero al tendere a zero della temperatura assoluta.

In altre parole, $S \longrightarrow 0$ per $T \longrightarrow 0$. L'espressione «cristallo perfetto» di questo enunciato si riferisce a una sostanza nella quale gli atomi godano tutti di una disposizione perfettamente ordinata, quindi esente da disordine posizionale. La parte $T \longrightarrow 0$ dell'enunciato implica l'assenza di agitazione termica e, perciò, il fatto che anche il disordine termico si annulli nel momento in cui la temperatura raggiunge lo zero. Mentre la temperatura della sostanza si innalza sopra lo zero, le molecole acquistano la possibilità di assumere orientazioni diverse, e il disordine termico aumenta; è perciò prevedibile che al di sopra di $T = 0$ l'entropia di qualunque sostanza debba essere maggiore di zero.

4H.1 L'entropia standard molare

Per misurare l'entropia di una sostanza si deve combinare la definizione termodinamica, Equazione 1 del Capitolo 4F ($\Delta S = q_{rev}/T$), con la terza legge della termodinamica. Poiché quest'ultima asserisce che $S\,(0) = 0$,

$$S\,(T) = S\,(0) + \Delta S\,(\text{riscaldamento da 0 a } T) = \Delta S\,(\text{riscaldamento da 0 a } T)$$

La variazione di entropia dovuta al riscaldamento viene calcolata dalla capacità termica e dalla temperatura, come è stato spiegato nel Capitolo 4F, in cui si è visto che se la capacità termica è costante in tutto l'intervallo di temperature di interesse, allora $\Delta S = nR\ln(T_2/T_1)$. Tuttavia, la capacità termica non è certo costante fino a $T = 0$, per cui si dovrà ricorrere a un'espressione più generale.

COME SI FA?

Per tener conto della possibilità che la capacità termica cambi con il variare della temperatura, si ritorna sull'espressione ricavata nel Capitolo 4F:

$$\Delta S\,(\text{per il riscaldamento da } T_1 \text{ a } T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\mathrm{d}T}{T}$$

Innanzitutto, si assumono $T_1 = 0$ e $T_2 = T$, la temperatura desiderata, come limiti dell'integrale. Il riscaldamento si svolge comunemente a pressione costante, ciò che autorizza a sostituire C con C_p. L'espressione diventa allora

$$\Delta S(\text{per il riscaldamento da 0 a } T) = \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T}$$

In definitiva, invocando la terza legge e ponendo $S(0) = 0$, si ha

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T}$$

Come già chiarito nel Capitolo 4A, l'integrale di una funzione, nella fattispecie l'integrale di C_p/T, coincide con l'area sottostante il grafico della funzione tra i due estremi di integrazione; perciò, per misurare l'entropia di una sostanza, occorre misurare la capacità termica (normalmente quella a pressione costante) a tutte le temperature da $T = 0$ fino a quella in esame. Ora si ottiene l'entropia mettendo in grafico C_p/T in funzione di T e misurando l'area sottostante la curva (**Figura 4H.1**).

Si noti che nel grafico C_p tende a zero quando $T \longrightarrow 0$. Questo aspetto è un fenomeno generale e trova una spiegazione quantomeccanica. A temperature basse, l'energia disponibile è a tal punto bassa da non essere sufficiente a indurre la transizione verso stati energetici superiori, per cui il campione non potendo assumere energia ha «capacità termica» nulla. Questa proprietà della materia è una delle ragioni per cui lo zero assoluto non è mai stato raggiunto (**Scheda 4H.1**).

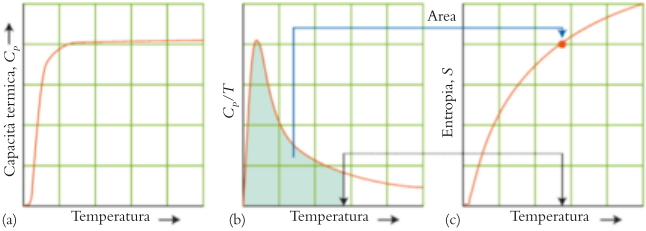


Figura 4.H1 La determinazione sperimentale dell'entropia. (a) La capacità termica (ad esempio a pressione costante) della sostanza è determinata da una temperatura prossima allo zero fino a quella in esame. (b) Si misura l'area sottostante il grafico di C_P / T in funzione di T fino alla temperatura in esame. (c) L'area rappresenta l'entropia della sostanza a quella temperatura.
Grafico interattivo 4H.1

SCHEDA 4H.1 Le frontiere della chimica La ricerca dello zero assoluto

La possibilità di raggiungere lo zero assoluto ($T = 0$) ha intrigato gli scienziati per diversi anni. Allo zero assoluto si potrebbero studiare le proprietà dei materiali nello stato energetico più basso loro consentito. Per esempio, a temperature estremamente basse uno schema di interferenza di raggi laser potrebbe essere impiegato per creare un «reticolo ottico», vale a dire un insieme di buche di energia potenziale distanziate in modo simmetrico nelle quali intrappolare gli atomi per formare cristalli perfetti. Queste strutture potrebbero essere impiegate per realizzare minuscoli elementi con i quali assemblare computer nanoscopici a bassissime temperature.

La terza legge della termodinamica ci dice che, in un processo termodinamico ciclico avente un numero finito di stadi, non è possibile raggiungere lo zero assoluto (la versione della terza legge in termini di entropia citata nel testo si basa su questa osservazione) . Si può ancora pensare di raggiungere lo zero assoluto seguendo, però, processi aciclici e registrare temperature basse da record secondo vari metodi.

Un metodo per avvicinarsi a $T = 0$ consiste nell'alternare la magnetizzazione isoterma con la smagnetizzazione adiabatica. Questo approccio trae vantaggio dal fatto che in un campo magnetico, gli elettroni con spin diretti verso il basso (↓) hanno energie leggermente più basse degli elettroni con spin rivolti verso l'alto (↑). Convertendo i secondi nei primi, si conferisce al campione un'energia complessivamente più bassa e quindi una temperatura più bassa. Se tutti gli spin diretti verso l'alto potessero essere convertiti in spin diretti verso il basso, la temperatura raggiungerebbe lo zero assoluto.

Un campione paramagnetico freddo in assenza di un campo magnetico presenta ugual numero di elettroni nei due possibili stati di spin poiché a essi compete la stessa energia (vedi Scheda 2G.1). Questo è vero a qualsiasi temperatura. Per cui il primo passo da compiere è quello di raffreddare il campione con metodi convenzionali (per esempio, mettendolo a contatto con elio liquido, T_b = 4,2 K). A questo punto si applica un campo magnetico. Gli stati di spin rivolti verso il basso hanno ora energia più bassa degli stati di spin rivolti verso l'alto e quindi sono leggermente più numerosi. Chiamiamo A questo stato. In questo stato il campione ha un'entropia caratteristica che riflette il maggior numero di spin diretti verso il basso e la temperatura del campione. Se aumentasse il numero degli elettroni con gli spin rivolti verso il basso si registrerebbe una diminuzione della temperatura del campione. Il nostro compito consiste quindi nel commutare alcuni spin rivolti verso l'alto in spin rivolti verso il basso. Per fare ciò, procediamo secondo i due stadi riepilogati nella **Figura 1**.

(*segue*)

SCHEDA 4H.1 (*continua*)

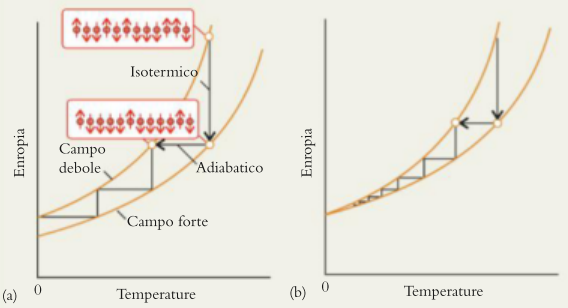


Figura 1 (a) Il raffreddamento di un campione mediante smagnetizzazione adiabatica segue gli stadi qui illustrati. Le frecce negli inserti rappresentano gli allineamenti di spin degli elettroni nel campione. Le frecce del grafico mostrano la direzione seguita dal campione. Dapprima l'entropia diminuisce a temperatura costante per effetto del campo magnetico applicato, poi smagnetizzando il campione in un ambiente adiabatico la temperatura diminuisce per mantenere costante l'entropia. Se le due curve non convergessero, si potrebbe raggiungere lo zero assoluto. (b) In realtà le curve si incontrano prima di raggiungere lo zero assoluto.

Nel primo stadio si aumenta l'intensità del campo. Come conseguenza, le energie dei due stati di spin divergono e le popolazioni si equilibrano convertendo alcuni spin verso l'alto in spin verso il basso. L'aggiustamento delle popolazioni ha luogo mentre il campione è in contatto col suo ambiente e si verifica senza variazione della temperatura: si tratta di uno *stadio di magnetizzazione isoterma*. L'entropia diminuisce perché, anche se la temperatura resta invariata, è aumentato l'ordine a carico degli spin. Chiamiamo B questo stato.

Nel secondo stadio, si interrompe il contatto termico con l'ambiente, per cui qualsiasi trasformazione successiva sarà di tipo adiabatico; vale a dire, non coinvolgerà il trasferimento di energia sotto forma di calore tra il sistema e il suo ambiente. In qualsiasi processo adiabatico reversibile l'entropia non cambia (perché $\Delta S = q_{rev} / T$ e $q_{rev} = 0$). In queste condizioni adiabatiche, si riduce il campo magnetico riportandolo al valore che aveva nello stato A. Pur riducendo il campo magnetico, però, l'entropia continua a essere quella dello stato B, dove agiva un campo magnetico più forte. Come abbiamo visto, questa entropia più bassa corrisponde a una temperatura più bassa rispetto a quella iniziale del campione: il campione è stato raffreddato. I due stadi si ripetono fino ad abbassare il più possibile la temperatura. Poiché le due curve nell'illustrazione convergono a $T = 0$, però, il processo ciclico non può raggiungere lo zero assoluto. Sofisticate procedure di questo genere hanno permesso di raggiungere temperature di 100 pK (1×10^{-10} K).

In un approccio più raffinato, si usano gli spin nucleari invece di quelli elettronici. Poiché i momenti magnetici nucleari sono più deboli di quelli elettronici, essi non interagiscono così intensamente con l'ambiente e quindi sono più efficacemente isolati dall'ambiente stesso. Temperature estremamente basse si possono raggiungere con gli spin nucleari grazie alla *smagnetizzazione adiabatica nucleare*.

Altri approcci sono stati tentati per conseguire temperature molto basse. Dato che la velocità media degli atomi di un gas è proporzionale alla radice quadrata della temperatura, il raffreddamento può essere ottenuto rallentando gli atomi fino a velocità bassissime. In un esperimento di questo genere, un campione costituito da 10 milioni di atomi di rubidio è stato rallentato inviando un fascio di radiazione infrarossa lungo la linea di volo del fascio di atomi che si spostava in direzione opposta. L'impatto dei fotoni infrarossi ha arrestato quasi del tutto gli atomi, che sono poi stati bloccati in loco da un campo magnetico e ulteriormente raffreddati consentendo la fuga degli atomi a energia superiore.

A temperature bassissime, sembra che gli atomi perdano la propria identità individuale e, secondo un processo quantomeccanico, danno origine a una nuova forma di materia «condensata» nella quale gli atomi si fondono per formare un'unica grande particella che si comporta come un singolo atomo. La Figura 2 offre un'immagine del condensato.

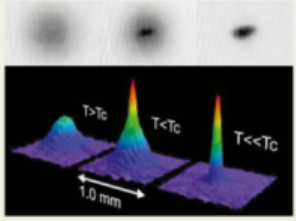


Figura 2 La sequenza di immagini in alto mostra in che modo una nube di atomi condensa, a mano a mano che la temperatura viene diminuita (da sinistra a destra). Le immagini in basso mostrano le curve di livello della temperatura della nube atomica a tre temperature diverse. (CAL/NASA).

Come potreste contribuire?

È necessario perfezionare i metodi per portare campioni macroscopici a temperature bassissime. Inoltre, restano ancora molte domande prive di risposte in merito allo zero assoluto. Per esempio, molte sostanze diventano superconduttori a temperature molto basse, cosa accadrebbe alla loro conduttività allo zero assoluto? La NASA sta costruendo un «Cold Atom Laboratory» a bordo della Stazione Spaziale Internazionale, con lo scopo di studiare i gas ultraraffreddati a temperature più basse di quelle raggiungibili sulla Terra, con il vantaggio di una gravità ridotta. Le ricerche compiute in questa struttura potrebbero portare allo sviluppo di nuove aree di ricerca.

Esercizi correlati: 4.53–4.56.

Ulteriori letture

P. Atkins, «The third law: The unattainability of zero», *Four Laws That Drive the Universe*, pp. 101–102, Oxford University Press, 2007. M. Lewenstein e A. Sanpera, «Probing quantum magnetism with cold atoms», *Science*, vol. 319, 18 gennaio 2008, pp. 292–293. Nova, «Absolute zero», http://www.pbs.org/wgbh/nova/zero. NASA Jet Propulsion Laboratory, "Cold Atom Laboratory: The coolest spot in the universe," http://coldatomlab.jpl.nasa.gov/.

Tabella 4H.1
Entropia standard molare a 25 °C*

Sostanza	$S_m°/(J·K^{-1}·mol^{-1})$	Liquidi	$S_m°/(J·K^{-1}·mol^{-1})$	Solidi	$S_m°/(J·K^{-1}·mol^{-1})$
Ammoniaca, NH_3	192,4	Acqua, H_2O	69,9	Carbonato di calcio, $CaCO_3$†	92,9
Azoto, N_2	191,6	Benzene, C_6H_6	173,3	Diamante, C	2,4
Diossido di carbonio, CO_2	213,7			Grafite, C	5,7
Idrogeno, H_2	130,7	Etanolo, C_2H_5OH	160,7	Ossido di calcio, CaO	39,8
Ossigeno, O_2	205,1			Piombo, Pb	64,8

* Ulteriori valori si trovano nell'Appendice 2A.
† Calcite.

Abbiamo visto che

$$S(T) = \text{area sottostante il grafico di } C_p/T \text{ in funzione di } T \text{ da 0 alla temperatura in esame} \quad (1)$$

Se tra $T = 0$ e la temperatura in esame si verifica una transizione di stato, bisognerà sommare anche la corrispondente entropia di transizione, usando l'Equazione 6 di Capitolo 4F ($\Delta S = \Delta H_{trs}/T_t$), ed eventualmente aggiungere contributi simili derivanti da qualsiasi altra transizione si verifichi (Figura 4H.2). Per esempio, per ottenere l'entropia dell'acqua a 25 °C e 1 bar, è necessario misurare la capacità termica del ghiaccio da $T = 0$ fino a $T = 273{,}15$ K, determinare l'entropia di fusione a quella temperatura, ricavandola dall'entalpia di fusione, e poi misurare ancora la capacità termica dell'acqua liquida da $T = 273{,}15$ K a $T = 298{,}15$ K. La Tabella 4H.1 fornisce alcuni valori di **entropia standard molare**, $S_m°$, l'entropia molare della sostanza pura a 1 bar, in questo caso a 298,15 K.

L'interpretazione molecolare dell'entropia aiuta a comprendere perché certe sostanze presentano entropia molare elevata e altre bassa. Per esempio, si confronti l'entropia molare del diamante, 2,4 $J·K^{-1}·mol^{-1}$, con il valore di gran lunga maggiore del piombo, 64,8 $J·K^{-1}·mol^{-1}$. La bassa entropia del diamante è quella prevedibile per un solido a legami rigidi: a temperatura ambiente i suoi atomi non sono in grado di agitarsi come quelli del piombo. Gli atomi del metallo sono molto più pesanti di quelli del carbonio e dispongono di un maggior numero di livelli energetici vibrazionali.

La differenza di entropia molare tra due gas (si confrontino per esempio H_2 e N_2 nella Tabella 4H.1) può essere compresa rifacendosi al modello della particella nella scatola, e al fatto che i livelli energetici sono tanto più ravvicinati quanto maggiore è la massa delle molecole (Figura 4H.3). Vediamo anche che le specie grandi e complesse presentano entropia molare superiore rispetto a specie piccole e più semplici nello stesso stato fisico (si confronti $CaCO_3$ con CaO, oppure C_2H_5OH con H_2O). I liquidi presentano entropia molare maggiore di quella dei solidi, in quanto la superiore libertà di movimento delle molecole nello stato liquido sfocia in un maggior disordine della materia. L'entropia molare dei gas, nei quali le molecole occupano volumi più ampi e sono soggette a un moto quasi del tutto disordinato, è consistentemente più elevata di quella dei liquidi corrispondenti.

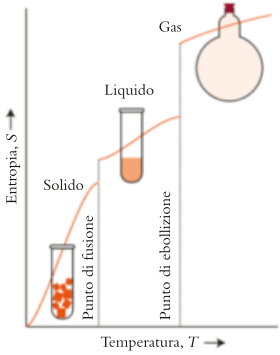


Figura 4H.2 L'entropia del solido aumenta a mano a mano che se ne innalza la temperatura. L'entropia cresce bruscamente quando il solido fonde formando il liquido, più disordinato, per poi continuare ad aumentare gradualmente fino al punto di ebollizione. Un secondo salto, più ampio, dell'entropia accompagna la vaporizzazione del liquido. La forma delle curve dipende dalla variazione della capacità termica all'aumentare della temperatura.

Autoesame 4H.1A Nell'ambito delle coppie indicate, quale sostanza possiede l'entropia molare maggiore? (a) CO_2(g) a 25 °C e 1 bar o CO_2(g) a 25 °C e 3 bar; (b) He(g) a 25 °C o He(g) a 100 °C nel medesimo volume; (c) Br_2(l) o Br_2(g) alla stessa temperatura. Spiegate le vostre conclusioni.

[*Risposta*: (a) CO_2(g) a 1 bar, perché il disordine aumenta con il volume; (b) He(g) a 100 °C, perché il disordine aumenta con la temperatura; (c) Br_2(g), perché lo stato di vapore è caratterizzato da un maggior disordine rispetto al liquido]

Autoesame 4H.1B Sulla base delle informazioni riportate nella Tabella 4H.1 o nell'Appendice 2A stabilite quale allotropo costituisce la forma maggiormente ordinata e prevedete il segno di ΔS per ciascuna transizione: (a) lo stagno bianco muta in stagno grigio a 25 °C; (b) il diamante muta in grafite a 25 °C.

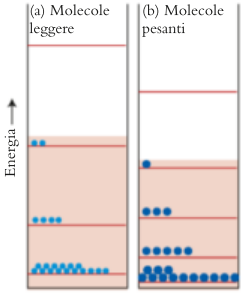


Figura 4H.3 I livelli energetici della particella nella scatola sono più distanziati per le molecole più leggere (a) che per le molecole più pesanti (b). Di conseguenza, a parità di temperatura, il numero dei livelli termicamente accessibili è maggiore per le molecole pesanti che non per quelle leggere (come mostra la banda in colore), e l'entropia della sostanza fatta di molecole più pesanti è, corrispondentemente, maggiore.

L'entropia standard molare aumenta con la complessità della sostanza in esame. A parità di temperatura l'entropia standard molare dei gas è superiore a quella dei solidi e dei liquidi corrispondenti.

4H.2 L'entropia standard di reazione

In seguito a una reazione chimica, l'entropia di un sistema varia. In alcuni casi, è possibile prevedere il segno della variazione di entropia del sistema senza eseguire alcun calcolo. Per esempio, un aumento netto della quantità di gas solitamente determina una variazione positiva di entropia. Viceversa, un consumo netto di gas di solito produce una variazione negativa. Le reazioni che producono un grande numero di molecole di piccole dimensioni, così come la dissoluzione di una sostanza, hanno tipicamente entropie positive. Tuttavia, per molte reazioni le variazioni di entropia sono determinate da molteplici fattori, e per queste reazioni si devono impiegare dati numerici per calcolare il segno della variazione di entropia del sistema; i dati numerici, ovviamente, devono sempre essere impiegati per calcolare i reali valori numerici.

Per calcolare la variazione di entropia che accompagna una reazione occorre conoscere l'entropia molare di tutte le sostanze partecipanti; poi si potrà calcolare la differenza tra entropia dei prodotti ed entropia dei reagenti. Più specificamente l'**entropia standard di reazione**, $\Delta S°$, è la differenza tra l'entropia standard molare dei prodotti e l'entropia standard molare dei reagenti, tenendo conto dei coefficienti stechiometrici. Per esempio, la variazione di entropia per la reazione $O_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ è

$$\Delta S° = (2\text{ mol}) \times S_m°(H_2O, g) - \{(1\text{ mol}) \times S_m°(O_2, g) + (2\text{ mol}) \times S_m°(H_2, g)\}$$

In generale:

$$\Delta S° = \sum nS_m°(\text{prodotti}) - \sum nS_m°(\text{reagenti}) \qquad (2)$$

Il primo termine al secondo membro vale l'entropia standard molare totale dei prodotti, il secondo quella dei reagenti. In ciascun caso, l'entropia standard molare di una sostanza viene moltiplicata per la rispettiva quantità (in moli) come indicato dal suo coefficiente stechiometrico presente nell'equazione chimica. La entropie standard molari di numerosi elementi e composti a 25 °C sono riportate nell'Appendice 2A.

ESEMPIO 4H.1 **Il calcolo dell'entropia standard di reazione**

Una delle reazioni più importanti a livello industriale è la trasformazione dell'azoto in ammoniaca. Dato che l'efficienza di questa reazione ha un peso significativo sulle economie nazionali, è necessario che gli ingegneri chimici ne padroneggino le proprietà termodinamiche. Si calcoli l'entropia standard di reazione di $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ a 25 °C.

PREVISIONE Si prevede una diminuzione dell'entropia, perché si registra una netta riduzione della quantità di molecole gassose.

STRATEGIA Il valore numerico si deduce scrivendo un'espressione di $\Delta S°$ sulla base dell'equazione chimica, come nell'Equazione 2, e poi introducendo i valori tratti dalla Tabella 4H.1 o dall'Appendice 2A.

RISOLUZIONE

Dall'equazione chimica si ha

$$\begin{aligned}\Delta S° &= \overbrace{(2\text{ mol}) \times S_m°(NH_3, g)}^{\text{prodotti}} - \overbrace{\{(1\text{ mol}) \times S_m°(N_2, g) + (3\text{ mol}) \times S_m°(H_2, g)\}}^{\text{reagenti}} \\ &= (2\text{ mol}) \times (192{,}4\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \\ &\quad -\{(1\text{ mol}) \times (191{,}6\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) + (3\text{ mol}) \times (130{,}7\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\} \\ &= 2(192{,}4\text{ J·K}^{-1}) - \{(191{,}6\text{ J·K}^{-1}) + 3(130{,}7\text{ J·K}^{-1})\} \\ &= -198{,}9\text{ J·K}^{-1}\end{aligned}$$

CONCLUSIONE Essendo il valore di $\Delta S°$ negativo, il prodotto è meno disordinato dei reagenti, in parte perché occupa un volume minore, come atteso.

È utile sapere che... occorre evitate l'errore di porre uguali a zero le entropie standard degli elementi, come si fa per $\Delta H_f°$: bisogna utilizzare i valori assoluti dell'entropia, che è nulla solo quando $T = 0$.

Autoesame 4H.2A In base ai dati dell'Appendice 2A calcolate l'entropia standard della reazione $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ a 25 °C.

[*Risposta*: $+175{,}83\ J \cdot K^{-1}$]

Autoesame 4H.2B In base ai dati dell'Appendice 2A calcolate l'entropia standard della reazione $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ a 25 °C.

Esercizi correlati 4H.11, 4H.12

L'entropia standard di reazione è la differenza tra l'entropia standard molare dei prodotti e quella dei reagenti ciascuna moltiplicata per la quantità che prende parte alla reazione. È positiva (aumento di entropia) se la reazione comporta una produzione netta di gas, negativa (diminuzione) nel caso in cui i gas vengano consumati.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Vi è stata presentata la terza legge della termodinamica e avete imparato in che modo utilizzarla per determinare le entropie assolute delle sostanze. Avete anche visto come impiegare questi valori per calcolare la variazione di entropia di un sistema quando ha luogo una reazione.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Utilizzare i dati di capacità termica per determinare l'entropia standard molare di una sostanza (Paragrafo. 4H.1).
- ☐ **2.** Calcolare l'entropia standard di reazione sulla base delle entropie standard molari (Esempio 4H.1).

CAPITOLO 4H Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo differenziale.

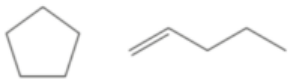
4H.1 Quale tra le sostanze delle coppie seguenti avrebbe a 298 K l'entropia molare più elevata? (a) HBr(g) o HF(g); (b) $NH_3(g)$ o Ne(g); (c) $I_2(s)$ o $I_2(l)$; (d) 1,0 mol Ar(g) a 1,00 atm o 1,0 mol Ar(g) a 2,00 atm.

4H.2 Quale tra le sostanze delle coppie seguenti avrebbe l'entropia molare più elevata? (Ove non si dica diversamente, supponete che la temperatura sia 298 K.) (a) $O_2(g)$ o $O_3(g)$; (b) $CH_2Br_2(g)$ o $CH_4(g)$; (c) $CaI_2(s)$ o $CaI_2(aq)$; (d) $O_2(g)$ a 278 K e 1,00 atm o $O_2(g)$ a 278 K e 2,00 atm.

4H.3 Disponete le sostanze seguenti in ordine di entropia molare crescente a 298 K e 1 bar: $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $H_2O(s)$, C(s, diamante). Spiegate la vostra scelta.

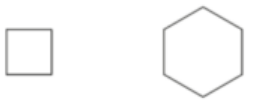
4H.4 Disponete le sostanze seguenti in ordine di entropia molare crescente a 298 K e 1 bar: $NH_3(g)$, HF(g), $H_2O(s)$, $NH_2OH(g)$. Spiegate la vostra scelta.

4H.5 Nell'ambito delle coppie seguenti, quale sostanza vi attendete debba manifestare l'entropia standard molare più elevata a 298 K e 1 bar? Spiegate la vostra scelta. (a) Iodio vapore o bromo vapore; (b) i due liquidi ciclopentano e 1-pentene (vedi le strutture); (c) etene (etilene) o una equivalente massa di polietilene, sostanza derivante dall'etilene per polimerizzazione.



Ciclopentano, C_5H_{10} 1-Pentene, C_5H_{10}

4H.6 Stabilite quale tra i due idrocarburi in basso ha l'entropia standard molare più elevata a 25 °C. Spiegate la vostra scelta.



(a) Ciclobutano, C_4H_8 (a) Cicloesano, C_6H_{12}

4H.7 Senza effettuare calcoli dite se ciascuno dei processi seguenti si accompagna a un aumento o a una diminuzione di entropia: (a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$; (b) $Cu_3(PO_4)_2(s) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$; (c) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(aq)$.

4H.8 Senza effettuare calcoli dite se ciascuno dei processi seguenti si accompagni ad aumento o a diminuzio-

ne di entropia: (a) sublimazione del ghiaccio secco: $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$; (b) formazione di acido solforoso da diossido di zolfo nell'atmosfera: $SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$; (c) fusione del ghiaccio quando il sale viene sparso sui marciapiedi. Spiegate il vostro ragionamento.

4H.9 Il recipiente A è pieno di 1,0 mol di atomi di un gas ideale monoatomico. Il recipiente B contiene 1,0 mol di atomi congiunti sotto forma di molecole biatomiche vibrazionalmente inattive. Il recipiente C contiene 1,0 mol di atomi congiunti sotto forma di molecole biatomiche vibrazionalmente attive. Tutti i recipienti (uguali tra loro) si trovano inizialmente alla temperatura T_1, che viene innalzata a T_2. Ordinate i sistemi secondo la variazione di entropia crescente e spiegate le vostre conclusioni.

4H.10 Un recipiente chiuso da 2,5 L contiene una miscela di neon e di fluoro. La pressione totale è 3,32 atm a 0,0 °C. Riscaldando la miscela a 15 °C, la sua entropia aumenta di 0,345 $J \cdot K^{-1}$. Quale quantità (in moli) di ciascuna sostanza (Ne e F_2) è presente nella miscela?

4H.11 Sulla base dei dati della Tabella 4H.1 o dell'Appendice 2A calcolate l'entropia standard di reazione di ognuna delle reazioni seguenti a 25 °C. Per ciascuna reazione interpretate segno e grandezza dell'entropia di reazione. (a) Formazione di 1,00 mol $H_2O(l)$ dagli elementi nel proprio stato più stabile a 298 K e 1 bar. (b) Ossidazione di 1,00 mol CO(g) a diossido di carbonio. (c) Decomposizione di 1,00 mol calcite, $CaCO_3(s)$, a gas diossido di carbonio e ossido di calcio solido. (d) Decomposizione del clorato di potassio, $4\ KClO_3(s) \rightarrow 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$.

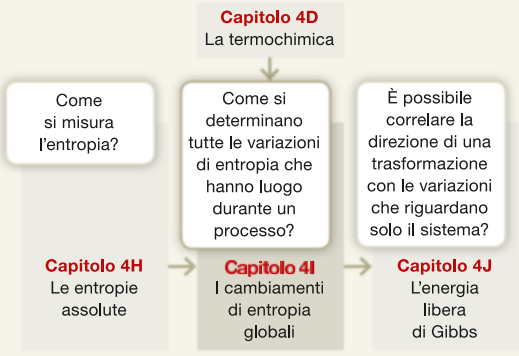
4H.12 Sulla base dei dati della Tabella 4H.1 o dell'Appendice 2A calcolate l'entropia standard di reazione di ognuna delle reazioni seguenti a 25 °C. Per ciascuna reazione interpretate segno e grandezza dell'entropia di reazione. (a) Preparazione del manganese metallico nella reazione della termite: $4\ Al(s) + 3\ MnO_2(s) \rightarrow 3\ Mn\ (s) + Al_2O_3(s)$. (b) Reazione impiegata per accendere i razzi: $7\ H_2O_2\ (l) + N_2H_4(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + 8\ H_2O(l)$. (c) Purificazione del silicio: $SiO_2(s) + 2\ C(s) \rightarrow Si\ (s) + 2\ CO(g)$. (d) Preparazione dell'acido nitrico: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{1000\ °C,\ Pt} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$.

4H.13 La dipendenza dalla temperatura della capacità termica di una sostanza si formula comunemente come $C_{P,m} = a + bT + c/T^2$, con a, b e c costanti. Ricavate l'espressione della variazione entropica relativa al riscaldamento di una sostanza da T_1 a T_2. Calcolate il cambiamento in rapporto alla grafite (per la quale $a = 16{,}86\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $b = 4{,}77\ mJ \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$ e $c = -8{,}54 \times 10^5\ J \cdot K \cdot mol^{-1}$) riscaldata da 298 K a 400 K. Quale errore percentuale si commette supponendo che la capacità termica rimanga costante al proprio valor medio in questo campo?

4G.14 A bassa temperatura le capacità termiche dei solidi non metallici sono proporzionali a T^3. Dimostrate che, in prossimità di $T = 0$, l'entropia della sostanza è uguale a un terzo della sua capacità termica alla stessa temperatura.

CAPITOLO 4I

I cambiamenti di entropia globali



Vi sono processi che sembrano sfidare la seconda legge. Per esempio, a bassa temperatura l'acqua congela spontaneamente, e i sacchetti di «ghiaccio istantaneo» per i traumi sportivi divengono spontaneamente freddissimi anche nelle giornate calde, quando il nitrato di ammonio dentro la busta si discioglie nell'acqua. La vita stessa sembra scontrarsi con la seconda legge, poiché ogni cellula di un organismo vivente gode di un altissimo grado di organizzazione. Migliaia di composti diversi, ciascuno destinato a svolgere una specifica funzione, agisce e si muove in quella danza complicatissima che chiamiamo vita. Come fanno le molecole del nostro organismo a formare tali strutture complesse e molto organizzate, partendo da minerali, acqua e gas? La nostra stessa esistenza sembrerebbe, a prima vista, contraddire la seconda legge.

Il dilemma trova la sua soluzione non appena si ricordi che la seconda legge si riferisce ai sistemi *isolati*. In altre parole, per interpretare correttamente la seconda legge occorre considerare qualunque sistema come parte di un sistema isolato più grande, che comprenda l'ambiente del sistema in esame. Il processo considerato sarà spontaneo solo se è positiva la somma delle variazioni entropiche del sistema e dell'ambiente, cioè la variazione *totale* dell'entropia. Il nostro compito ora consiste nel determinare in che modo si può calcolare la variazione di entropia a carico dell'ambiente per poi combinarla con la variazione di entropia del sistema.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Per sapere se un processo è spontaneo dobbiamo essere in grado di valutare la variazione totale di entropia del sistema e del suo ambiente. La discussione che ne deriva pone le basi dell'applicazione della termodinamica alle reazioni chimiche.

Che cosa dobbiamo già sapere Questo capitolo attinge alla definizione termodinamica di una variazione di entropia, in particolare riguardo il lavoro nell'espansione reversibile isoterma di un gas ideale (Capitolo 4A) e l'entropia di reazione (Capitolo 4H).

4I.1 L'ambiente

Il sistema vero e proprio, oggetto di studio, insieme con il suo ambiente, costituiscono il «sistema isolato» al quale si riferisce la seconda legge (**Figura 4I.1**). Soltanto se la variazione di entropia *totale*,

$$\overbrace{\Delta S_{\text{tot}}}^{\substack{\text{variazione}\\ \text{di entropia}\\ \text{totale}}} = \overbrace{\Delta S}^{\substack{\text{variazione}\\ \text{di entropia}\\ \text{del sistema}}} + \overbrace{\Delta S_{\text{amb}}}^{\substack{\text{variazione}\\ \text{di entropia}\\ \text{dell'ambiente}}} \qquad (1)$$

è positiva, il processo avrà carattere spontaneo. Come d'abitudine, le proprietà del sistema vanno scritte senza pedici, per cui qui ΔS è la variazione entropica del sistema, mentre ΔS_{amb} indica quella dell'ambiente. È fondamentale capire che può essere spontaneo anche un processo nel quale ΔS è negativa, purché l'entropia dell'ambiente cresca abbastanza da rendere ΔS_{tot} positivo.

Un esempio familiare del ruolo dell'ambiente nel determinare la direzione di svolgimento spontaneo di un processo è il congelamento dell'acqua.

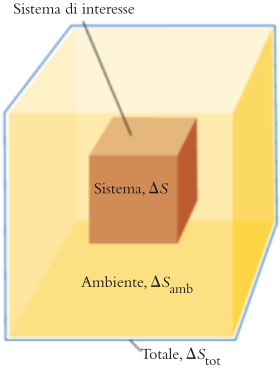


Figura 4.I.1 Lo stagno grigio e quello bianco sono forme solide di questo metallo. La forma metallica bianca, più densa, costituisce la fase maggiormente stabile sopra i 13 °C, la forma polverulenta grigia è quella più stabile sotto tale temperatura.

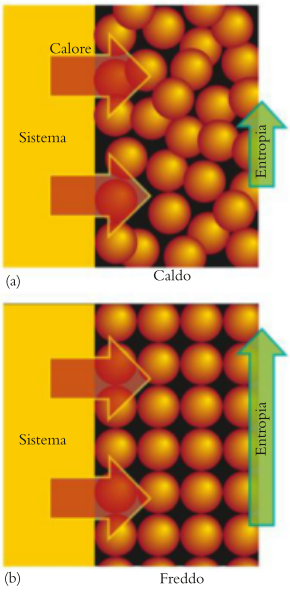


Figura 4I.2 (a) Liberandosi in un ambiente caldo, una certa quantità di calore crea poco altro disordine, e l'aumento di entropia è piccolo. (b) A un ambiente freddo la medesima quantità di calore può apportare un considerevole aumento di disordine, perciò il corrispondente aumento di entropia dell'ambiente sarà grande.

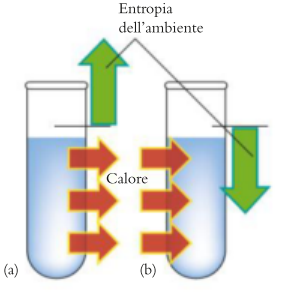


Figura 4I.3 (a) Nel corso di un processo esotermico il calore sfugge verso l'ambiente, aumentandone l'entropia. (b) Se il processo è endotermico l'entropia dell'ambiente diminuisce. Le frecce rosse rappresentano lo scambio del calore tra sistema e ambiente, le frecce verdi rappresentano la variazione entropica dell'ambiente.

Dalla Tabella 4G.1 vediamo che a 0 °C l'entropia molare dell'acqua liquida è 22,0 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ maggiore di quella del ghiaccio considerata alla stessa temperatura. Ne consegue che, quando l'acqua congela a 0 °C, la sua entropia *diminuisce* di 22,0 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Le variazioni entropiche non variano granché con la temperatura, per cui appena al di sotto di 0 °C ci si può attendere la stessa diminuzione. Eppure l'esperienza quotidiana ci dice che il congelamento dell'acqua sotto 0 °C è spontaneo. È chiaro che a decidere potrebbe essere l'ambiente: se la sua entropia aumenta più di 22,0 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, allora l'acqua congelerà, e l'entropia totale sarà positiva.

Il segno della variazione di entropia dell'ambiente può essere previsto agevolmente osservando se il processo sia esotermico o endotermico. Se il processo è esotermico, allora nell'ambiente viene liberato calore e la sua entropia aumenta ($\Delta S_{amb} > 0$). Se invece il processo è endotermico, l'ambiente cede calore, cosicché la sua entropia diminuisce ($\Delta S_{amb} < 0$). Per calcolare il valore numerico della variazione di entropia dell'ambiente si può applicare l'Equazione 1 del Capitolo 4F ($\Delta S = q_{rev}/T$) notando quanto segue.

- Assumendo che l'ambiente sia sempre molto più ampio del sistema, la sua temperatura rimane costante, indipendentemente da quanto sia grande la quantità di energia trasferita all'ambiente o prelevata da esso in forma di calore; quindi, si può sempre applicare l'Equazione 1 nella forma $\Delta S_{amb} = q_{amb,rev}/T$.
- Il calore che lascia il sistema entra nell'ambiente, $q_{amb} = -q$ (quindi se $q = -10$ kJ, a significare che 10 kJ lasciano il sistema, $q_{amb} = 10$ kJ, a significare che 10 kJ entrano nell'ambiente).
- Per un sistema mantenuto a pressione costante il calore che lascia il sistema è uguale alla variazione di entalpia del sistema per cui si può scrivere $q = \Delta H$ e quindi $q_{amb} = -\Delta H$.
- Poiché l'ambiente è molto ampio, qualsiasi trasferimento di calore al suo interno sarà comunque così piccolo da farci assumere che avvenga reversibilmente, e che quindi valga la relazione $q_{amb,rev} = -\Delta H$.

Sulla base di queste assunzioni possiamo allora scrivere che

$$\Delta S_{amb} = -\frac{\Delta H}{T} \quad \text{a temperatura e pressione costanti} \qquad (2)$$

Si noti che, per una data variazione di entalpia del sistema (cioè, per esempio, una certa produzione di calore), l'entropia dell'ambiente varia in maggior misura quando la sua temperatura è bassa che non quando è elevata (**Figura 4I.2**). La spiegazione sta ancora una volta nell'analogia con lo «starnuto nel frastuono della strada», già citata nel Capitolo 4F. Poiché ΔH è indipendente dal percorso, l'Equazione 2 è applicabile sia se il processo è reversibile, sia se non lo è.

ESEMPIO 4I.1 **Il calcolo della variazione di entropia dell'ambiente**

Una delle principali abilità di uno scienziato consiste nell'essere in grado di verificare matematicamente ciò che è stato compreso concettualmente. Per esempio, l'aumento di entropia dell'ambiente giustifica il fatto che un liquido congeli quando la temperatura scende sotto un certo valore? Calcolate la variazione entropica dell'ambiente per mole di Hg quando il mercurio congela a −49 °C; $\Delta H_{fus}(Hg) = 2{,}292$ kJ·mol^{-1} a −49 °C.

PREVISIONE Il punto di congelamento normale del mercurio è −39 °C, quindi ci si aspetta che esso certamente congeli a una temperatura inferiore. Un contributo a questo passaggio di stato spontaneo è la liberazione di energia nell'ambiente in forma di calore, che causa un aumento dell'entropia (**Figura 4I.3**).

STRATEGIA Per calcolare la variazione entropica dell'ambiente associata al congelamento del mercurio, scriviamo $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$ (il congelamento è l'opposto della fusione) e convertiamo le temperature in kelvin. La variazione di entropia del sistema, il mercurio in sé, è di $-9{,}782\ J \cdot K^{-1}$.

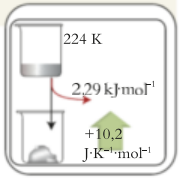
Quali ipotesi dovete fare? Si assume che la temperatura dell'ambiente resti costante.

RISOLUZIONE

$$\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus} = -2{,}292 \text{ kJ·mol}^{-1}$$
$$T = (-49 + 273) = 224 \text{ K}$$

Da $\Delta S_{amb} = -\Delta H/T$

$$\Delta S_{amb} = -\frac{(-2{,}292 \times 10^3 \text{ J·mol}^{-1})}{224 \text{ K}} = +10{,}2 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$



CONCLUSIONE L'aumento di entropia dell'ambiente è positivo e, come ci si attendeva, è in effetti maggiore della diminuzione di entropia a carico del sistema, $-9{,}782 \text{ J·K}^{-1}$ (il valore a -49 °C è simile a quello a -39 °C), quindi la variazione complessiva è positiva e il mercurio congela spontaneamente a -49 °C.

Autoesame 4I.1A Calcolate la variazione di entropia dell'ambiente quando 1,00 mol $H_2O(l)$ vaporizza a 90 °C e 1 bar. Ponete l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua pari a 40,7 kJ·mol^{-1}.

[*Risposta*: -112 J·K^{-1}]

Autoesame 4I.1B Calcolate la variazione di entropia dell'ambiente quando 2,00 mol $NH_3(g)$ si formano a partire dagli elementi a 298 K.

Esercizi correlati 4I.3, 4I.4

La variazione di entropia dell'ambiente dovuta a un processo che si svolga a pressione e a temperatura costanti è uguale a $-\Delta H / T$, dove ΔH è la variazione di entalpia del sistema alla temperatura T.

4I.2 La variazione complessiva dell'entropia

Come si è già evidenziato, *il criterio entropico per valutare la direzione di una trasformazione spontanea richiede che si prendano in considerazione la variazione di entropia del sistema più la variazione di entropia dell'ambiente*. Quindi:

- Se ΔS_{tot} è positivo (un aumento), il processo è spontaneo.
- Se ΔS_{tot} è negativo (una diminuzione), è spontaneo il processo inverso.
- Se $\Delta S_{tot} = 0$, il processo non ha alcuna tendenza a procedere in nessuna delle due direzioni.

ESEMPIO 4.I2 **Il calcolo della variazione totale di entropia in un processo**

Il bagliore bianco brillante dei fuochi d'artificio è dovuto alla combustione del magnesio all'aria, ad alta temperatura. Tuttavia, si tratta di una combustione spontanea in senso termodinamico, alle temperature ordinarie, o no? Si valuti se a 25 °C e in condizioni standard la combustione del magnesio, $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow MgO(s)$, è spontanea o no, posto che:

$$\Delta S° = -217 \text{ J·K}^{-1} \text{ e } \Delta H° = -1202 \text{ kJ}.$$

PREVISIONE Possiamo ipotizzare che tutte le reazioni di combustione siano spontanee, alle temperature normali.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 2 per calcolare la variazione di entropia dell'ambiente, poi si calcola la variazione di entropia totale con l'Equazione 1.

RISOLUZIONE

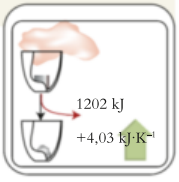
Si determina la variazione di entropia del sistema (in questo caso fornita tra i dati)

$$\Delta S° = -217 \text{ J·K}^{-1}$$



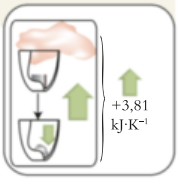
Si determina la variazione di entropia dell'ambiente da $\Delta S_{amb}° = -\Delta H°/T$.

$$\Delta S_{amb}° = -\frac{\overbrace{-1{,}202 \times 10^6\ \text{J}}^{-1202\ \text{kJ}}}{298\ \text{K}} = +4{,}03 \times 10^3\ \text{J·K}^{-1}$$



Si calcola la variazione totale di entropia da $\Delta S_{tot} = \Delta S° + \Delta S_{amb}$

$$\Delta S_{tot}° = \overbrace{-217\ \text{J·K}^{-1}}^{\text{sistema}} + \overbrace{(4{,}03 \times 10^3\ \text{J·K}^{-1})}^{\text{ambiente}} = +3{,}81 \times 10^3\ \text{J·K}^{-1}$$



CONCLUSIONE Essendo $\Delta S_{tot}°$ positivo, la reazione ha carattere spontaneo nelle condizioni standard, benché l'entropia del sistema diminuisca.

Autoesame 4I.2A A 25 °C la formazione del fluoruro di idrogeno dai suoi elementi nella rispettiva forma più stabile è spontanea? Per la reazione $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ HF(g)$, $\Delta H° = -542{,}2$ kJ e $\Delta S° = +14{,}1\ \text{J·K}^{-1}$.

[*Risposta*: $\Delta S_{amb} = +1819\ \text{J·K}^{-1}$, quindi $\Delta S_{tot} = +1833\ \text{J·K}^{-1}$; spontanea]

Autoesame 4I.2B A 25 °C la formazione del benzene dai suoi elementi nella rispettiva forma più stabile è spontanea? Per la reazione $6\ C(s, \text{grafite}) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$, $\Delta H° = +441{,}0$ kJ e $\Delta S° = -253{,}18\ \text{J·K}^{-1}$.

Esercizi correlati 4I.5-4I.8

Per i chimici del diciannovesimo secolo le reazioni endotermiche spontanee costituivano un enigma, in quanto essi ritenevano che le reazioni potessero svolgersi solamente nel senso della diminuzione di energia del sistema. Sembrava loro che nelle reazioni endotermiche i reagenti si innalzassero spontaneamente a energia superiore, come un peso che improvvisamente balzasse dal pavimento sopra un tavolo. Il fatto è che il criterio di svolgimento spontaneo è *l'aumento dell'entropia totale del sistema e del suo ambiente* e non la diminuzione dell'energia del sistema. Nelle reazioni endotermiche l'entropia dell'ambiente diminuisce certamente, perché il calore si trasferisce da questo al sistema. Può tuttavia verificarsi un aumento complessivo dell'entropia se il disordine del sistema aumenta a sufficienza. Per avvenire spontaneamente ogni reazione endotermica si deve accompagnare a un maggior disordine del sistema (Figura 4I.4): a promuovere le reazioni endotermiche è l'effetto dominante del crescente disordine del sistema.

Considerando la variazione totale dell'entropia, si possono trarre alcune conclusioni di portata molto vasta a proposito di processi che si svolgono nell'universo. Per esempio, nel Capitolo 4A si è visto che il lavoro massimo si realizza se l'espansione ha luogo in maniera reversibile, con la pressione esterna e interna uguali in ogni stadio infinitesimo. Tale relazione è sempre vera: *un processo produce il massimo lavoro se si svolge reversibilmente.* In altre parole w_{rev} è più negativo (più energia abbandona il sistema in forma di lavoro) di w_{irrev}. Essendo comunque l'energia interna una funzione di stato, ΔU è la stessa qualunque sia il percorso tra i due stati dati, quindi, dato che $\Delta U = q + w$, segue che q_{rev}, il calore scambiato lungo il percorso reversibile, deve essere maggiore di q_{irrev}, il calore scambiato lungo qualsiasi altro percorso; soltanto allora, infatti, la somma di q e di w potrà essere la stessa per i due percorsi. Se ora nella definizione di entropia $\Delta S = q_{rev}/T$ sostituiamo q_{rev} con la quantità inferiore q_{irrev}, otteniamo $\Delta S > q_{irrev}/T$. In generale possiamo scrivere la **disuguaglianza di Clausius**:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \qquad (3)$$

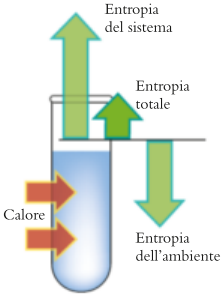


Figura 4I.4 Una reazione endotermica ha carattere spontaneo solo a condizione che l'entropia del sistema aumenti abbastanza da prevalere sulla diminuzione di entropia dell'ambiente

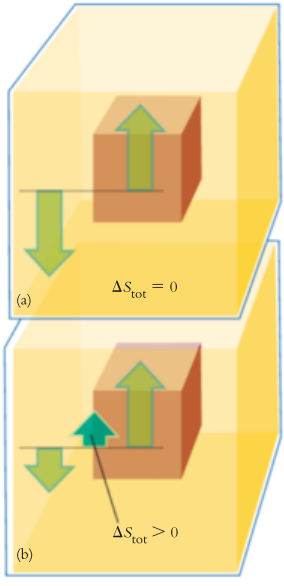


Figura 4I.5 (a) Quando un processo si svolge reversibilmente, vale a dire con il sistema costantemente in equilibrio con il proprio ambiente, la variazione entropica dell'ambiente è l'opposto di quella subita dal sistema, e il cambiamento complessivo è nullo. (b) Nel caso di una trasformazione irreversibile tra gli stessi due stati del sistema lo stato finale dell'ambiente sarà differente da quello che caratterizza il processo della parte (a), e la variazione entropica del sistema non viene compensata da quella dell'ambiente. Nell'insieme si verifica un aumento dell'entropia.

Tabella 4I.1
I criteri per la spontaneità di un processo

ΔS	ΔS_{amb}	ΔS_{tot}	Carattere
+	+	+	Spontaneo
–	–	–	Non spontaneo; è spontaneo il processo inverso
+	–		Spontaneo se ΔS prevale
–	+		Spontaneo se ΔS_{amb} prevale

dove l'uguaglianza vale per i processi reversibili. Per un sistema del tutto isolato come quello della Figura 4I.1, $q = 0$ per qualsiasi processo che si svolga al suo interno. Segue allora che

$\Delta S \geq 0$ per qualunque processo che si svolga in un sistema isolato

Abbiamo cioè dimostrato che *l'entropia non può diminuire nei sistemi isolati*, affermazione che costituisce un ulteriore enunciato della seconda legge della termodinamica. Il suo significato, di fatto, è che in conseguenza di tutti i processi che si svolgono intorno a noi l'entropia dell'universo è costantemente in aumento.

Consideriamo ora un sistema isolato costituito dal sistema in esame e dal suo ambiente (ancora una volta, come quello di Figura 4I.1). Qualunque cambiamento spontaneo avvenga nel sistema isolato si avrà $\Delta S_{tot} > 0$. Se per un particolare processo ipotetico $\Delta S_{tot} < 0$, si può concludere che sarebbe il processo inverso a essere spontaneo.

Essendo l'entropia una funzione di stato, il valore di ΔS, variazione di entropia del sistema, sarà il medesimo sia quando il processo è reversibile, sia quando esso è irreversibile. Tuttavia, ΔS_{tot} è diversa nei due percorsi. Per fare un esempio, l'espansione isoterma del gas ideale causa nel sistema la variazione di entropia data dall'Equazione 2 del Capitolo 4F ($\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$). Tuttavia, la variazione dell'entropia dell'ambiente è diversa nei percorsi reversibile e irreversibile perché in ciascun caso l'ambiente è lasciato in stati diversi (Figura 4I.5). La Tabella 4I.1 elenca le caratteristiche dei processi reversibili e irreversibili.

ESEMPIO 4I.3 **Il calcolo della variazione totale di entropia per l'espansione di un gas ideale**

Gli ingegneri che si occupano dei motori a combustione interna, come quelli delle auto, cercano modi per aumentarne l'efficienza. A tale scopo, devono studiare in che modo l'entropia delle miscele di gas è influenzata da diverse condizioni. Calcolate ΔS, ΔS_{amb} e ΔS_{tot} (a) per l'espansione isoterma e reversibile, (b) per l'espansione isoterma libera di 1,00 mol di molecole di gas ideale da 8,00 L a 20,00 L a 292 K. Spiegate le differenze tra i due percorsi.

PREVISIONE (a) Ci si aspetterebbe un incremento positivo dell'entropia per l'espansione di un gas, ma poiché questa avviene in maniera reversibile, la variazione di entropia totale è nulla. (b) Per un'espansione irreversibile, ci si aspetta che la variazione totale di entropia sia positiva.

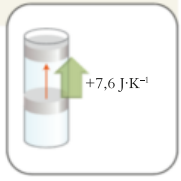
STRATEGIA Dato che l'entropia è funzione di stato, la variazione di entropia del sistema è la stessa indipendentemente dal percorso da uno stato all'altro; quindi, come indicato nel testo, per calcolare ΔS si può applicare l'Equazione 2 del Capitolo 4F ($\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$) sia in (a) sia in (b). Per quanto concerne l'ambiente è necessario stabilire il calore a esso trasferito. In tutti e due i casi possiamo combinare il fatto che per l'espansione isoterma del gas ideale $\Delta U = 0$ con il fatto che $\Delta U = w + q$, perciò $q = -w$. Si applica poi l'Equazione 4 del Capitolo 4A ($(w = -nRT \ln(V_2/V_1))$ per calcolare il lavoro effettuato nell'espansione reversibile isoterma del gas ideale, e l'Equazione 1 di questo capitolo per stabilire l'entropia totale.

RISOLUZIONE

(a) Per il percorso reversibile:

da $\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$,

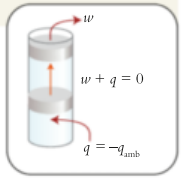
$$\Delta S = (1{,}00 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln \frac{20{,}0 \text{ L}}{8{,}00 \text{ L}}$$
$$= +7{,}6 \text{ J·K}^{-1}$$



La variazione di entropia del gas è positiva come previsto. Poiché $\Delta U = 0$, $q = -w$, quindi, tenendo conto che il calore che affluisce *nell'ambiente* è uguale a quello che effluisce *dal sistema*:

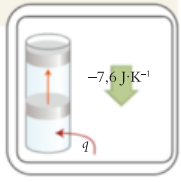
da $q_{amb} = -q$, $q = -w$, e $w = -nR \ln (V_2/V_1)$,

$$q_{amb} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



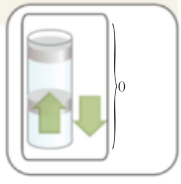
Da $\Delta S_{amb} = q_{amb}/T$,

$$\Delta S_{amb} = -\frac{nRT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$= -\Delta S = -7{,}6 \text{ J·K}^{-1}$$



Da $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{amb}$,

$$\Delta S_{tot} = 7{,}6 \text{ J·K}^{-1} - 7{,}6 \text{ J·K}^{-1} = 0$$



(b) Per il processo irreversibile:

Nell'espansione libera il lavoro è nullo (Capitolo 4A), e quindi $w = 0$. Poiché $\Delta U = 0$, ne viene che $q = 0$ e quindi

$$q_{amb} = 0$$

Da $\Delta S_{amb} = q_{amb}/T$,

$$\Delta S_{amb} = 0$$

ΔS è uguale a quella del percorso reversibile, $+7{,}6 \text{ J·K}^{-1}$. Per cui la variazione di entropia totale è

$$\Delta S_{tot} = +7{,}6 \text{ J·K}^{-1}$$

CONCLUSIONE Come previsto, per il processo reversibile $\Delta S_{tot} = 0$ mentre per il processo irreversibile $\Delta S_{tot} > 0$. Le variazioni totali di entropia sono diverse per i due percorsi perché l'entropia dell'ambiente è maggiore per il percorso irreversibile rispetto a quello reversibile. I risultati sono riassunti nella **Figura 4I.6**.

Autoesame 4I.3A Determinate ΔS, ΔS_{amb} e ΔS_{tot} (a) per l'espansione isoterma reversibile, (b) per l'espansione isoterma libera di 1,00 mol di molecole di gas ideale da 10,00 atm e 0,200 L a 1,00 atm e 2,00 L a 298 K.

[*Risposta*: (a) $\Delta S = +19{,}1 \text{ J·K}^{-1}$; $\Delta S_{amb} = -19{,}1 \text{ J·K}^{-1}$; $\Delta S_{tot} = 0$; (b) $\Delta S = +19{,}1 \text{ J·K}^{-1}$; $\Delta S_{amb} = 0$; $\Delta S_{tot} = +19{,}1 \text{ J·K}^{-1}$]

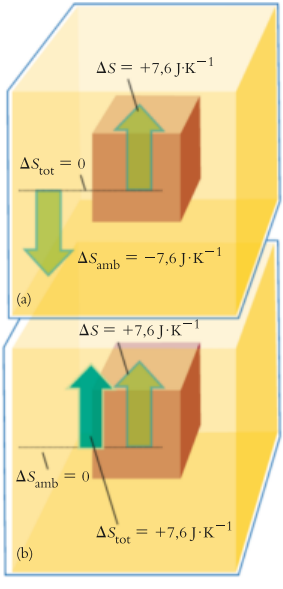


Figura 4I.6 Le variazioni di entropia e di energia interna che accompagnano la trasformazione (a) reversibile, (b) irreversibile del gas ideale tra gli stessi due stati, come descritta nell'Esempio 4I.3.

Autoesame 4I.3B Determinate ΔS, ΔS_{amb} e ΔS_{tot} per la compressione isoterma reversibile di 2,00 mol di molecole di gas ideale da 1,00 atm e 4,00 L a 20,00 atm e 0,200 L a 298 K.

Esercizi correlati 4I.9, 4I.10.

Un processo è spontaneo se si accompagna all'aumento dell'entropia totale del sistema e del suo ambiente.

4I.3 L'equilibrio

Questo paragrafo fornisce solo una breve introduzione all'equilibrio, ma i principi che vi presentiamo hanno importanza decisiva, perché la tendenza delle reazioni a procedere verso l'equilibrio costituisce il fondamento di buona parte della chimica. I concetti trattati in questo paragrafo verranno sviluppati nel Focus 5.

Un sistema che si trova in **equilibrio** non tende a mutare né in un verso né in quello opposto (diretto o inverso): rimane nel proprio stato fino a quando un cambiamento delle condizioni non intervenga a perturbarlo, per esempio, un innalzamento della temperatura o una diminuzione del volume o l'aggiunta di altri reagenti. Lo stato di equilibrio che interessa in chimica è quello di un **equilibrio dinamico**, nel quale il processo diretto e quello inverso continuano a svolgersi, ma alla stessa velocità. Quando, per esempio, un blocco di metallo si trova alla stessa temperatura dell'ambiente, esso è in **equilibrio termico** con l'ambiente, come abbiamo visto nel Capitolo 4A; come spiegato in quel capitolo, l'energia continua a fluire dentro al blocco o fuori di esso sotto forma di calore, ma alla stessa velocità, per cui il flusso risultante o *netto* è nullo (Figura 4I.7). Quando un gas racchiuso in un cilindro munito di pistone ha la stessa pressione che sussiste nell'ambiente, il sistema si trova in **equilibrio meccanico** con il proprio ambiente e il gas non ha alcuna tendenza a espandersi o a contrarsi. La pressione interna sospinge il pistone in fuori, ma la pressione esterna lo spinge nella stessa misura verso l'interno, e il cambiamento *netto* è nullo.

Quando un solido, poniamo il ghiaccio, si trova in contatto con la propria forma liquida, nell'esempio l'acqua, a certe condizioni di pressione e di temperatura (0 °C e 1 atm, se si tratta di acqua), i due stati della materia si trovano l'uno con l'altro in un equilibrio dinamico, e nessuna delle due forme fisiche tende a mutare nell'altra. Se l'equilibrio riguarda l'acqua solida e l'acqua liquida, le molecole di questa sostanza lasciano continuamente il ghiaccio solido per entrare nella fase liquida, ma altrettanto continuamente quelle della fase liquida si aggregano a formare ghiaccio. Il cambiamento *netto* è nullo, perché i due processi si compensano.

Se una certa reazione chimica consegue una determinata composizione, la reazione sembra arrestarsi. Una miscela di sostanze in **equilibrio chimico** non tende a formare altri prodotti né a restituire altri reagenti. All'equilibrio i reagenti continuano ancora a fornire prodotti, ma questi decadono nuovamente nei reagenti a una velocità per la quale non si ha mutamento *netto* di composizione.

La caratteristica comune a qualsiasi genere di equilibrio dinamico è la continuazione dei processi a livello microscopico, senza che però si registri alcuna tendenza *netta* del sistema a mutare in un verso o nell'altro. In altre parole, non sono spontanei né il processo diretto né quello inverso. Volendo esprimere questo concetto in linguaggio termodinamico, scriveremo che

$$\text{all'equilibrio: } \Delta S_{tot} = 0 \qquad (4)$$

L'entropia totale varia con la composizione della miscela di reazione e quindi, ricercando la composizione alla quale $\Delta S_{tot} = 0$, saremo in grado di prevedere la composizione di equilibrio della reazione. A tale composizione la reazione non tende né a formare i prodotti né a decomporli nei reagenti.

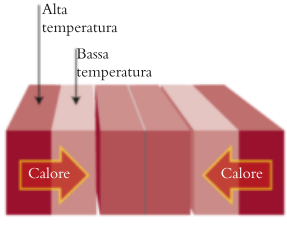


Figura 4I.7 L'energia fluisce sotto forma di calore dalla temperatura più alta (rosso bruno) a quella più bassa (rosso chiaro) attraverso una parete termicamente non isolante; il sistema si trova in equilibrio termico con l'ambiente quando sui due lati della parete la temperatura è identica (al centro). Tuttavia, poiché i sistemi sono in contatto, l'energia continua a fluire sotto forma di calore, ma con velocità uguali nelle due direzioni.

Autoesame 4I.4A Confermate che alla temperatura di 100 °C e alla pressione di 1 atm acqua liquida e vapor d'acqua sono in equilibrio. I dati si possono trarre dalle Tabelle 4C.1 e 4G.1.

[*Risposta*: $\Delta S_{tot} = 0$ a 100 °C]

Autoesame 4I.4B Confermate che al punto di ebollizione normale del benzene (80,1 °C) e alla pressione di 1 atm il benzene liquido e il vapore di benzene sono in equilibrio. L'entalpia di vaporizzazione del benzene al punto di ebollizione è 30,8 kJ·mol^{-1} e la sua entropia di vaporizzazione 87,2 J·K^{-1}·mol^{-1}.

In termodinamica il criterio generale dell'equilibrio è $\Delta S_{tot} = 0$.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che è fondamentale prendere in considerazione sia la variazione di entropia del sistema sia quella dell'ambiente, quando si vuole usare l'entropia come criterio per stabilire se un processo è spontaneo o meno; inoltre, avete visto come calcolare la variazione di entropia dell'ambiente a partire dalla variazione di entalpia del sistema (a pressione costante). Avete anche visto che le reazioni endotermiche sono spontanee, a condizione che la variazione di entropia del sistema sia grande. Infine, avete dato una prima occhiata alla trattazione degli equilibri chimici.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Stimare la variazione di entropia dell'ambiente dovuta al trasferimento di calore a pressione e temperatura costanti (Esempio 4I.1).
- ☐ **2.** Calcolare la variazione totale di entropia di un processo (Esempi 4I.2 e 4I.3).
- ☐ **3.** Enunciare la disuguaglianza di Clausius e applicarla per tradurre in termini matematici il contenuto della seconda legge della termodinamica.

CAPITOLO 4I Esercizi

4I.1 Qual è la variazione di entropia totale associata a un processo in cui 40,0 kJ di energia sono trasferiti sotto forma di calore da un ampio recipiente a 800 K a uno a 200 K?

4I.2 Qual è la variazione di entropia totale associata a un processo in cui 25,0 kJ di energia sono trasferiti sotto forma di calore da un ampio recipiente a 700 K a uno a 320 K?

4I.3 L'entropia di vaporizzazione standard del benzene è approssimativamente 85 J·K^{-1}·mol^{-1} al suo punto di ebollizione. (a) Stimatene l'entalpia di vaporizzazione standard al punto di ebollizione di 80 °C. (b) Qual è la variazione di entropia dell'ambiente quando 10 g di benzene, C_6H_6, vaporizzano al punto di ebollizione normale?

4I.4 L'entropia di vaporizzazione standard dell'acetone vale approssimativamente 85 J·K^{-1}·mol^{-1} al suo punto di ebollizione. (a) Stimatene l'entalpia di vaporizzazione standard al punto di ebollizione di 56,2 °C. (b) Qual è la variazione di entropia dell'ambiente quando 10 g di acetone, CH_3COCH_3, condensano al punto di ebollizione normale?

4I.5 Supponiamo di mescolare 50,0 g di H_2O(l) a 20,0 °C con 65,0 g di H_2O(l) a 50,0 °C a pressione atmosferica costante in un recipiente termicamente isolato. Calcolate ΔS e ΔS_{tot} del processo.

4I.6 Supponiamo di mescolare 320,0 g di etanolo a 18,0 °C con 120,0 g di etanolo a 56,0 °C a pressione atmosferica costante in un recipiente termicamente isolato. Calcolate ΔS e ΔS_{tot} del processo.

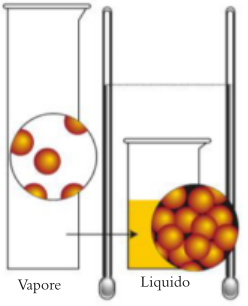
4I.7 Sulla base dell'informazione contenuta nella Tabella 4C.1 calcolate la variazione di entropia dell'ambiente e del sistema in relazione a (a) vaporizzazione di 1,00 mol CH_4(l) al punto di ebollizione normale; (b) fusione di 1,00 mol C_2H_5OH(s) al punto di fusione normale; (c) congelamento di 1,00 mol C_2H_5OH(l) al punto di congelamento normale.

4I.8 Sulla base dell'informazione contenuta nella Tabella 4C.1 calcolate la variazione di entropia dell'ambiente e del sistema in relazione a (a) fusione di 1,00 mol NH_3(s) al punto di fusione normale; (b) congelamento di 1,00 mol CH_3OH(l) al punto di fusione normale; (c) vaporizzazione di 1,00 mol H_2O(l) al punto di ebollizione normale.

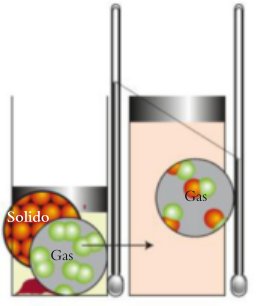
4I.9 All'inizio un campione di gas ideale occupa a 323 K 1,67 L a 4,95 atm. Si lascia espandere il gas a 7,33 L seguendo due diversi percorsi: (a) espansione isoterma reversibile; (b) espansione libera isoterma irreversibile. Calcolate per ognuno dei due percorsi ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{amb}.

4I.10 All'inizio un campione di gas ideale occupa a 412 K 12,62 L a 0,6789 atm. Si lascia espandere il gas a 19,44 L seguendo due diversi percorsi: (a) espansione isoterma reversibile; (b) espansione libera isoterma irreversibile. Calcolate per ognuno dei due percorsi ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{amb}.

4I.11 L'illustrazione qui sotto mostra una rappresentazione molecolare di un sistema che subisce una trasformazione spontanea. Giustificate la spontaneità del processo in termini di variazione entropica del sistema e dell'ambiente. I termometri mostrano le temperature del sistema.



4I.12 L'illustrazione qui sotto mostra una rappresentazione molecolare di un sistema che subisce una trasformazione spontanea. Stabilite se l'entropia aumenta o diminuisce nel corso del processo. Giustificate la spontaneità del processo in termini di variazione entropica del sistema e dell'ambiente. I termometri mostrano le temperature del sistema.



CAPITOLO **4J**

L'energia libera di Gibbs



Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'energia libera di Gibbs viene usata in chimica nelle discussioni che riguardano l'equilibrio e l'elettrochimica.

Che cosa dobbiamo già sapere Dobbiamo conoscere la definizione di entalpia (Capitolo 4C) e di entropia (Capitolo 4F) e che la direzione delle trasformazioni spontanee è indicata da un aumento dell'entropia totale (Capitolo 4I). Bisogna inoltre ricordare la prima legge della termodinamica (Capitolo 4B).

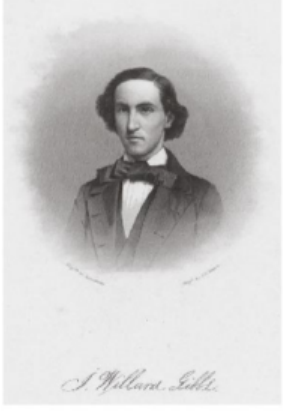


Figura 4J.1 Josiah Willard Gibbs (1839-1903). (The New York Public Library/Art Resource, NY.)

Una delle difficoltà che si devono fronteggiare nell'impiego pratico della seconda legge della termodinamica per valutare se una reazione sia o meno spontanea è che per ottenere la variazione totale dell'entropia si devono calcolare due quantità, la variazione di entropia del sistema e quella dell'ambiente, e infine sommarle. Sarebbe possibile evitare parte di questo lavoro se esistesse un'unica proprietà che combinasse insieme i calcoli di entropia per il sistema e per l'ambiente. La semplificazione desiderata si ottiene in realtà introducendo una nuova funzione di stato, l'«energia libera di Gibbs», probabilmente la singola grandezza più utilizzata e più utile nelle applicazioni della termodinamica alla chimica. Tale grandezza prende nome da Josiah Willard Gibbs (**Figura 4J.1**), il fisico americano del diciannovesimo secolo a cui si deve la trasformazione della termodinamica da teoria astratta ad argomento di grandissima utilità pratica.

4J.1 Concentriamoci sul sistema

La variazione totale dell'entropia, ΔS_{tot}, è la somma delle variazioni a carico del sistema, ΔS, e del suo ambiente, ΔS_{amb}, per cui $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{amb}$. Per un processo che si svolga a temperatura e a pressione costanti l'entropia dell'ambiente è data dall'Equazione 2 del Capitolo 4I, $\Delta S_{amb} = -\Delta H/T$, quindi

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \overbrace{\Delta S_{amb}}^{-\Delta H/T} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \text{ a temperatura e pressione costanti} \qquad (1)$$

Questa equazione mostra come calcolare la variazione totale dell'entropia in base ai dati del solo sistema. La limitazione è che l'equazione è valida solamente in condizioni di temperatura e di pressione costanti.

Per compiere il prossimo passo, introduciamo l'**energia libera di Gibbs**, G, definita da

$$G = H - TS \qquad (2)$$

Questa grandezza, comunemente detta *energia libera* e più formalmente *energia di Gibbs*, è definita esclusivamente in base a funzioni di stato, e quindi G è anch'essa una funzione di stato. Per un processo che si svolga a temperatura costante la variazione di energia libera è

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ a temperatura costante} \qquad (3)$$

Confrontando tale espressione riformulata in

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$$

con l'Equazione 1, dove si era posto il vincolo aggiuntivo della pressione costante, si vede che $\Delta G/T = \Delta S_{tot}$ e quindi che

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot} \text{ a temperatura e pressione costanti} \qquad (4)$$

La presenza del segno meno nell'equazione ci dice che, a condizione che la temperatura e la pressione siano costanti, l'aumento dell'entropia totale corrisponde a una diminuzione dell'energia libera di Gibbs. Di conseguenza (Figura 4J.2),

> A temperatura e pressione costanti il verso di svolgimento spontaneo è quello nel quale l'energia libera di Gibbs diminuisce.

La grande importanza dell'energia libera risiede nel fatto che, *posto che la pressione e la temperatura siano costanti, si può prevedere il carattere spontaneo di un processo rifacendosi esclusivamente alle proprietà termodinamiche del sistema.*

L'Equazione 3 riassume i fattori che determinano il verso di svolgimento spontaneo a temperatura e pressione costanti: si cercano i valori di ΔH, ΔS e T che sfociano in un valore negativo di ΔG (Tabella 4J.1). Una delle condizioni che conducono a ΔG negativo è un ΔH fortemente negativo, come si verifica nelle combustioni. Come si è visto, un ΔH grande e negativo corrisponde a un aumento considerevole dell'entropia ambientale. Un ΔG negativo si può riscontrare tuttavia anche in presenza di un ΔH positivo (reazione endotermica), posto che $T\Delta S$ sia grande e positivo. In questo caso, lo si era già visto, l'impulso per la reazione, ovvero l'origine della sua spontaneità, proviene dall'aumento di entropia del sistema.

Autoesame 4J.1A È possibile che un processo caratterizzato da ΔS negativo divenga spontaneo innalzando la temperatura (assumendo che ΔH e ΔS siano entrambi indipendenti dalla temperatura)?

[*Risposta*: No]

Autoesame 4J.1B È possibile che un processo caratterizzato da ΔS positivo divenga spontaneo innalzando la temperatura (assumendo che ΔH e ΔS siano entrambi indipendenti dalla temperatura)?

Nel Capitolo 4I abbiamo visto che il criterio dell'equilibrio è $\Delta S_{tot} = 0$. Dall'Equazione 4 segue allora che, per un processo a temperatura e pressione costanti, la condizione dell'equilibrio è

$$\Delta G = 0 \quad \text{a temperatura e pressione costanti} \qquad (5)$$

Se, calcolando la ΔG di un processo, troviamo che essa vale zero, sappiamo immediatamente che il sistema si trova in equilibrio. Quando, per esempio, acqua e ghiaccio sono in equilibrio reciproco a una particolare temperatura e pressione, sappiamo che l'energia libera di 1 mol H_2O(l) deve essere uguale all'energia libera di 1 mol H_2O(s). In altri termini, l'energia libera molare (l'energia libera di Gibbs per mole) dell'acqua è la stessa in entrambe le fasi.

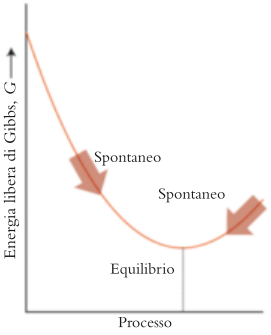


Figura 4J.2 A temperatura e a pressione costanti il verso del cambiamento spontaneo è quello che vede diminuire l'energia libera. L'asse orizzontale rappresenta la coordinata di reazione o più in generale del processo. Lo stato di equilibrio di un sistema corrisponde al punto di minimo della curva.

Tabella 4J.1
I fattori che favoriscono lo svolgimento spontaneo dei processi

ΔH	ΔS	Spontaneo?
–	+	Sì, $\Delta G < 0$
–	–	Sì, se $\lvert T\Delta S\rvert < \lvert\Delta H\rvert$, $\Delta G < 0$
+	+	Sì, se $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
+	–	No, $\Delta G > 0$

ESEMPIO 4J.1 **Stabilire se un processo ha carattere spontaneo**

Una maniera efficace per acquisire familiarità con i processi termodinamici è iniziare da un sistema semplicissimo ed esaminare in che modo diversi cambiamenti possono influire su di esso. Si calcoli l'energia libera molare, ΔG_m, per il processo $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 1 atm e (a) 10 °C e (b) 0 °C; si stabilisca a ciascuna temperatura se la fusione è spontanea o no. Si considerino ΔH_{fus} e ΔS_{fus} indipendenti dalla temperatura.

PREVISIONE Poiché a 0 °C la fase solida e quella liquida sono in equilibrio al punto di fusione, ci si aspetta che $\Delta G = 0$. Al di sopra della temperatura di fusione, la fusione dello stato solido è favorita per cui ci si aspetta che ΔG sia negativo a 10 °C.

STRATEGIA Si trova l'entalpia di fusione nella Tabella 4C.1 (i valori si riferiscono a 1 atm e alla temperatura di transizione). L'entropia di fusione dell'acqua può essere determinata dai valori nella Tabella 4G.1. Si applica l'Equazione 3 per calcolare la variazione di energia libera.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che ΔH_{fus} e ΔS_{fus} siano costanti nell'intervallo di temperatura considerato.

RISOLUZIONE L'entalpia di fusione è 6,01 $kJ \cdot mol^{-1}$ e, dalla Tabella 4G.1, si vede che l'entropia di fusione è $S_m°(l) - S_m°(s) = (65{,}2 - 43{,}2)\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 22{,}0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Nell'intervallo considerato tali valori sono pressoché indipendenti dalla temperatura.

(a) A 10 °C:

Si converte la temperatura in kelvin:

$$T = (273{,}15 + 10)\ \text{K} = 283\ \text{K}$$

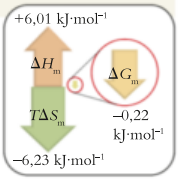
Da $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$\Delta G_m = \overbrace{6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1}}^{\Delta H_m} - (283\ \text{K}) \times \overbrace{(22{,}0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})}^{\Delta S_m}$$

$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}23 \times \overbrace{10^3\ \text{J}}^{1\ \text{kJ}}\text{·mol}^{-1}$$

$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}23\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$= -0{,}22\ \text{kJ·mol}^{-1}$$



È utile sapere che... prima di sottrarre $T\Delta S$ da ΔH occorre accertarsi di aver convertito i joule in kilojoule.

(b) a 0 °C:

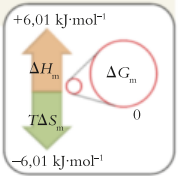
Si converte la temperatura in kelvin:

$$T = (273{,}15 + 0)\ \text{K} = 273\ \text{K}$$

da $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$\Delta G_m = 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - (273\ \text{K}) \times (22.0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$

$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} = 0$$



CONCLUSIONE Come previsto, poiché a 10 °C la differenza in energia libera è negativa, la fusione è spontanea, mentre a 0 °C ghiaccio e acqua sono all'equilibrio.

Autoesame 4J.2A Calcolate la variazione di energia libera molare per il processo $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ a 1 atm e (a) 95 °C; (b) 105 °C. L'entalpia di vaporizzazione è 40,7 kJ·mol^{-1}, l'entropia di vaporizzazione 109,1 J·K^{-1}·mol^{-1}. Nei due casi dite se la vaporizzazione è o meno spontanea.

[*Risposta*: (a) + 0,6 kJ·mol^{-1}, non spontanea; (b) −0,5 kJ·mol^{-1}, spontanea]

Autoesame 4J.2B Calcolate la variazione dell'energia libera molare per il processo $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$ a 1 atm e (a) 350 °C; (b) 370 °C. L'entalpia di vaporizzazione è 59,3 kJ·mol^{-1}, l'entropia di vaporizzazione 94,2 J·K^{-1}·mol^{-1}. Nei due casi dite se la vaporizzazione è o meno spontanea.

Esercizi correlati 4J.3, 4J.4

L'energia libera di una sostanza diminuisce (cioè, diventa meno positiva o meno negativa) quando se ne innalza la temperatura a pressione costante; ciò discende dalla definizione $G = H - TS$ e dal fatto che l'entropia di una sostanza pura è invariabilmente positiva: al crescere di T cresce anche TS e da H viene sottratta una quantità più grande. Un altro fatto importante è che, essendo l'entropia molare della fase gassosa di una sostanza maggiore di quella della sua fase liquida, l'energia libera diminuisce più decisamente con la temperatura se la sostanza si trova in fase gassosa anziché in fase liquida. Similmente l'energia libera diminuisce più decisamente nel liquido che nel solido (Figura 4J.3).

Ora potete comprendere l'origine termodinamica delle transizioni di fase. A bassa temperatura l'energia libera molare della fase solida è minima, quindi sussiste una tendenza spontanea del liquido a congelare, cosa che ne fa diminuire, appunto, l'energia libera. Al di sopra di una certa temperatura l'energia libera molare del liquido diviene inferiore a quella del solido, e la sostanza manifesta la tendenza a fondere spontaneamente. A temperatura ancora più alta l'energia libera molare del gas discende sotto la curva del liquido, e la sostanza tende

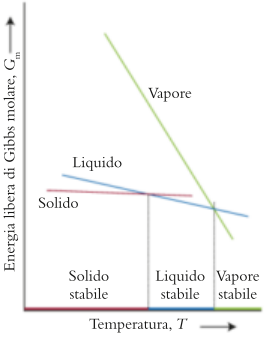


Figura 4J.3 La variazione dell'energia libera (molare) con la temperatura per tre fasi della stessa sostanza a una data pressione. La fase più stabile è quella dotata dell'energia libera molare più bassa. Si noti che, elevando la temperatura, divengono più stabili l'una dopo l'altra le fasi solida, liquida e vapore.

a vaporizzare spontaneamente. La temperatura di ciascuna transizione di stato corrisponde al punto di intersezione delle curve relative alle fasi interessate (come si vede nella Figura 4J.3).

Le posizioni relative delle tre curve nella Figura 4J.3 variano da una sostanza all'altra. Una possibilità, che dipende dalla forza delle interazioni intermolecolari nelle fasi condensate, è che la curva del liquido giaccia nella posizione illustrata dalla Figura 4J.4. In un caso simile la curva del liquido non è mai la più bassa, ad alcuna temperatura. Non appena la temperatura è stata innalzata oltre il punto corrispondente all'intersezione delle curve del solido e del gas, la transizione diretta dal solido al vapore (la sublimazione) diventa spontanea. Questo grafico è quello che ci aspetteremmo per il diossido di carbonio, che sublima a temperatura atmosferica.

La variazione dell'energia libera di Gibbs per un processo misura il cambiamento di entropia totale del sistema e del suo ambiente a temperatura e a pressione costanti. I processi spontanei a temperatura e a pressione costanti si accompagnano alla diminuzione dell'energia libera.

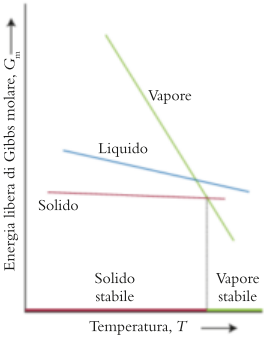


Figura 4J.4 Per alcune sostanze e a certi valori della pressione, l'energia libera molare della fase liquida potrebbe non essere mai inferiore a quella delle altre due fasi. Per sostanze di questo tipo il liquido non costituisce mai la fase più stabile e, a pressione costante, il solido sublima quando la temperatura si eleva fino al punto di intersezione tra le curve del solido e del vapore.

4J.2 L'energia libera di reazione

La diminuzione dell'energia libera come indicatore di cambiamento spontaneo e $\Delta G = 0$ come criterio di equilibrio si applicano a qualsiasi tipo di processo, sempre che esso si svolga a temperatura e a pressione costanti.

La funzione termodinamica utilizzata come criterio di svolgimento spontaneo per le reazioni chimiche è l'**energia libera di Gibbs di reazione**, ΔG, comunemente detta «energia libera di reazione». Tale quantità è definita come differenza tra le energie libere molari, G_m, dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta G = \sum nG_m(\text{prodotti}) - \sum nG_m(\text{reagenti}) \qquad (6)$$

dove l'energia libera molare di ciascuna sostanza è moltiplicata per la quantità di sostanza (in moli) che compare nell'equazione chimica. Per esempio, per la formazione dell'ammoniaca, $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$:

$$\Delta G = \{(2\ \text{mol}) \times G_m(NH_3)\} - \{(1\ \text{mol}) \times G_m(N_2) + (3\ \text{mol}) \times G_m(H_2)\}$$

L'energia libera molare di una sostanza presente in una miscela dipende dalla natura delle molecole circostanti; pertanto, le energie libere di NH_3, N_2 e H_2 variano a mano a mano che la reazione procede. Per esempio, all'inizio della reazione, una molecola di NH_3 è circondata prevalentemente da molecole di N_2 e H_2, mentre verso la fine della reazione sarà attorniata prevalentemente da molecole di NH_3. Poiché le singole energie libere mutano nel corso della reazione, cambia anche l'energia libera di reazione. Se a una certa composizione della miscela di reazione $\Delta G < 0$, la reazione sarà spontanea. Se, invece, alla composizione data $\Delta G > 0$, sarà spontanea la reazione inversa (nella fattispecie la decomposizione dell'ammoniaca).

L'**energia libera di Gibbs standard di reazione**, $\Delta G°$, è definita come l'energia libera di reazione, ma rifacendosi all'energia libera *standard* molare dei reagenti e dei prodotti:

$$\Delta G° = \sum nG_m°(\text{prodotti}) - \sum nG_m°(\text{reagenti}) \qquad (7)$$

In altre parole l'energia libera standard di reazione è la differenza di energia libera tra i prodotti puri nel proprio stato standard e i reagenti puri nel proprio stato standard (alla temperatura specificata). Poiché lo stato *standard* di una sostanza è la sua forma *pura* alla pressione di 1 bar, l'energia libera *standard* di reazione è la differenza di energia libera tra i prodotti *puri* e i reagenti *puri*: è quindi una quantità costante per una data reazione e non varia con il procedere della reazione. Due aspetti da ricordare sono:

- $\Delta G°$ è costante per una data reazione a una temperatura specificata, e cioè non varia al procedere della reazione;
- ΔG dipende dalla composizione della miscela di reazione e quindi varia, e può persino cambiare di segno, con il procedere della reazione.

Gli stati standard sono definiti nel Capitolo 4D: uno stato standard corrisponde alla sostanza pura a 1 bar e alla temperatura specificata. Lo stato standard di un soluto è alla pressione di 1 bar e a una concentrazione di 1 mol·L^{-1}.

Tabella 4J.2
Esempi delle forme più stabili degli elementi

Elemento	Forma più stabile a 25 °C e 1 bar
H_2, O_2, Cl_2, Xe	Gas
Br_2, Hg	Liquido
C	Grafite
Na, Fe, I_2	Solido

Nella pratica le Equazioni 6 e 7 non sono molto utili, perché, come si è osservato in precedenza, si possono conoscere solo le *variazioni* delle energie libere delle sostanze, e non i loro valori assoluti. Tuttavia, si può fare ricorso alla stessa tecnica adottata nel Capitolo 4D per trovare l'entalpia standard di reazione, quando a ciascun composto si è assegnata un'entalpia standard di formazione, ΔH_f°. Analogamente, l'**energia libera di Gibbs standard di formazione**, ΔG_f° («energia libera standard di formazione»), di una sostanza è *l'energia libera standard di reazione per mole, relativa alla formazione di un composto dai suoi elementi considerati nella propria forma più stabile* (Tabella 4J.2). Per esempio, l'energia libera standard di formazione del gas ioduro di idrogeno a 25 °C è $\Delta G_f^\circ(\text{HI, g}) = +1{,}70\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Si tratta dell'energia libera standard della reazione $1/2\ H_2(g) + 1/2\ I_2(s) \longrightarrow HI\ (g)$. Dalla definizione consegue che l'energia libera standard di formazione degli elementi nella loro forma più stabile è zero; per esempio, $\Delta G_f^\circ(I_2, s) = 0$ per la reazione «nulla» $I_2(s) \longrightarrow I_2(s)$ nella quale non si verifica alcun cambiamento nel passare dal reagente al prodotto.

L'energia libera standard di formazione può essere ricavata in vari modi. Uno, immediato, consiste nel combinare i dati di entalpia e di entropia standard tratti da tabelle come la 4D.2 e la 4H.1. La Tabella 4J.3 fornisce l'elenco dei valori relativi ad alcune sostanze comuni, e un elenco più ampio compare nell'Appendice 2A.

Tabella 4J.3
Valori dell'energia libera standard di formazione a 25 °C*

Gas	ΔG_f°/(KJ·mol^{-1})	Liquidi	ΔG_f°/(KJ·mol^{-1})	Solidi	ΔG_f°/(KJ·mol^{-1})
Acqua, H_2O	−228,6	Acqua, H_2O	−237,1	Carbonato di calcio, $CaCO_3$†	−1128,8
Ammoniaca, NH_3	−16,45	Benzene, C_6H_6	+124,3	Cloruro d'argento, AgCl	−109,8
Diossido di azoto, NO_2	+51,3	Etanolo, C_2H_5OH	−174,8		
Diossido di carbonio, CO_2	−394,4				

* Ulteriori valori si trovano nell'Appendice 2A.
† Calcite.

ESEMPIO 4J.2 **Il calcolo dell'energia libera standard di formazione dai dati di entalpia e di entropia**

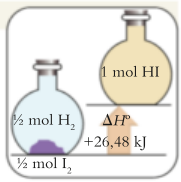
Lo ioduro di idrogeno è un composto reattivo che viene talvolta impiegato per la fabbricazione di metamfetamina e che può essere a sua volta prodotto dalla reazione diretta degli elementi che lo costituiscono. Calcolate l'energia libera standard di formazione di HI(g) a 25 °C dalle corrispondenti entropia standard ed entalpia standard di formazione.

STRATEGIA Scriviamo innanzitutto l'equazione chimica di formazione di HI(g) e calcoliamo l'energia libera standard di reazione da $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Conviene formulare l'equazione con un coefficiente stechiometrico unitario per il composto in esame, perché in tal caso ΔG° corrisponde a ΔG_f°. L'entalpia standard di formazione si trova nell'Appendice 2A, l'entropia standard di reazione si deduce come mostra l'Esempio 4H.1, utilizzando i dati della Tabella 4H.1 o quelli dell'Appendice 2A.

RISOLUZIONE L'equazione chimica è $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \longrightarrow HI(g)$.

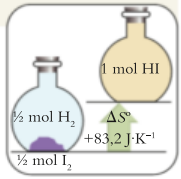
Dai dati dell'Appendice 2A,

$$\Delta H^\circ = (1\ \text{mol}) \times \Delta H_f^\circ(\text{HI, g}) = +26{,}48\ \text{kJ}$$



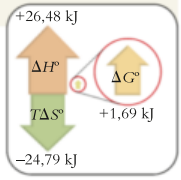
Dall'Equazione 2 del Capitolo 4H,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S_m(\text{HI, g}) - \left\{\tfrac{1}{2}S_m^\circ(H_2, g) + \tfrac{1}{2}S_m^\circ(I_2, s)\right\} \\ &= \{(1\ \text{mol}) \times (206{,}6\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\} \\ &\quad - \left\{\left(\tfrac{1}{2}\ \text{mol}\right) \times (130{,}7\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) + \left(\tfrac{1}{2}\ \text{mol}\right) \times (116{,}1\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\right\} \\ &= \left\{206{,}6 - \left(\tfrac{1}{2} \times 130{,}7 + \tfrac{1}{2} \times 116{,}1\right)\right\}\text{J·K}^{-1} \\ &= +83{,}2\ \text{J·K}^{-1} = +0{,}0832\ \text{kJ·K}^{-1}\end{aligned}$$



Da $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$,

$$\Delta G° = (1\ \text{mol}) \times (26{,}48\ \text{kJ·K}^{-1}) - (298\ \text{K}) \times (0{,}0832\ \text{kJ·K}^{-1})$$
$$= +1{,}69\ \text{kJ}$$



CONCLUSIONE L'energia libera standard di formazione di H(g) è quindi $+1{,}69\ \text{kJ·mol}^{-1}$, in buon accordo con il valore di $+1{,}70\ \text{kJ·mol}^{-1}$ citato nel testo. Si noti che, essendo tale valore positivo, la formazione di HI puro dagli elementi a 1 bar non ha carattere spontaneo.

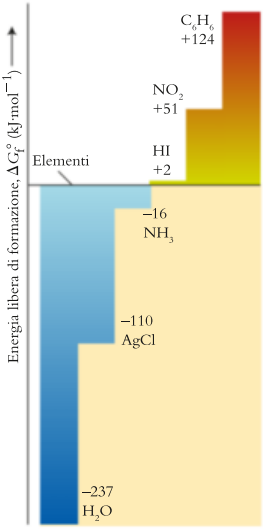
Autoesame 4J.3A Calcolate l'energia libera standard di formazione di $NH_3(g)$ a 25 °C in base all'entalpia di formazione e all'entropia molare delle specie partecipanti.

[*Risposta*: $-16{,}5\ \text{kJ·mol}^{-1}$]

Autoesame 4J.3B Calcolate l'energia libera standard di formazione di $C_3H_6(g)$, ciclopropano, a 25 °C.

Esercizi correlati 4J.5–4J.8

Figura 4J.5 L'energia libera standard di formazione di un composto è definita come l'energia libera standard di reazione per mole del composto relativa alla formazione di una unità formula del composto dai suoi elementi. Essa rappresenta una sorta di «altitudine termodinamica» rispetto agli elementi considerati «a livello del mare». I valori numerici sono riportati in kilojoule per mole.



L'energia libera standard di formazione a una data temperatura costituisce indizio della stabilità del composto relativamente agli elementi che lo compongono in condizioni standard. I dati dell'Appendice 2A si riferiscono a 298,15 K, la temperatura alla quale si riportano convenzionalmente i dati termodinamici. Se $\Delta G_f° < 0$ a una certa temperatura, il composto puro ha energia libera inferiore a quella dei suoi elementi allo stato puro, e a quella temperatura gli elementi sono suscettibili di trasformarsi spontaneamente nel composto (Figura 4J.5). Diciamo che in condizioni standard il composto è «più stabile» degli elementi. Se $\Delta G_f° > 0$, l'energia libera del composto è maggiore di quella degli elementi ed è il composto che alla temperatura data è pronto a decomporsi spontaneamente negli elementi puri. In questo caso diremo che gli elementi puri sono «più stabili» del composto puro. Per esempio, a 25 °C l'energia libera standard di formazione del benzene è $+124\ \text{kJ·mol}^{-1}$, e in condizioni standard a 25 °C il benzene risulta instabile rispetto ai propri elementi. Quindi:

- un **composto termodinamicamente stabile** è quello caratterizzato da una energia libera standard di formazione negativa (un esempio è dato dall'acqua).
- un **composto termodinamicamente instabile** è quello la cui energia libera standard di formazione è positiva (come si è visto per il benzene).

La tendenza alla decomposizione in pratica potrebbe non trovare realizzazione, perché la decomposizione può essere lentissima. Di fatto si può conservare il benzene indefinitamente senza che si decomponga per nulla. Le sostanze che sono termodinamicamente instabili ma sopravvivono per lungo tempo si definiscono **non labili** ed eventualmente **inerti**. Il benzene, per esempio, è termodinamicamente instabile ma non labile. Le sostanze che si decompongono o, comunque, reagiscono rapidamente si dicono **labili**. Lo è la maggior parte dei radicali. Occorre tenere ben distinti i concetti di stabilità e di labilità:

- *stabile* e *instabile* sono termini che si riferiscono alla tendenza termodinamica di una sostanza a decomporsi nei propri elementi;
- *labile*, *non labile* e *inerte* sono termini che si riferiscono alla velocità con la quale una tendenza termodinamica si realizza.

La velocità di reazione sarà discussa nel Focus 7.

La parola «labile» deriva dal latino «soggetto a scivolare».

Autoesame 4J.4A Il glucosio è stabile rispetto ai propri elementi a 25 °C e in condizioni standard?

[*Risposta*: sì; per il glucosio $\Delta G_f^\circ = -910\ \text{kJ·mol}^{-1}$, un valore negativo]

Autoesame 4J.4B La metilammina, CH_3NH_2, è stabile a 25 °C rispetto ai suoi elementi in condizioni standard?

Proprio come le entalpie standard di formazione si combinano per ricavare le entalpie standard di reazione, così si possono combinare anche le energie libere standard di formazione per ricavare le energie libere standard di reazione:

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{reagenti}) \qquad (8)$$

dove, come d'abitudine, gli n indicano le quantità di sostanza espresse dai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica.

ESEMPIO 4J.3 **Il calcolo dell'energia libera standard di reazione**

L'ammoniaca si conserva all'aria per tempo indefinito. Un agronomo, impegnato a studiare i tempi di persistenza dell'ammoniaca nel suolo, potrebbe aver bisogno di sapere se essa sopravvive perché la sua ossidazione non è spontanea in condizioni ordinarie o se l'ossidazione è spontanea, ma solo molto lenta. Calcolate l'energia libera standard della reazione

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

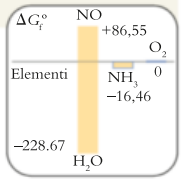
e stabilite se nelle condizioni standard la reazione è spontanea a 25 °C.

STRATEGIA Si cercano le energie libere standard di formazione nell'Appendice 2A e si utilizza l'Equazione 8 per calcolare l'energia libera di reazione.

RISOLUZIONE

Dall'Appendice 2A e dall'Equazione 8,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \{(4\ \text{mol}) \times \Delta G_f^\circ(NO, g) + (6\ \text{mol}) \times \Delta G_f^\circ(H_2O, g)\} \\ &\quad - \{(4\ \text{mol}) \times \Delta G_f^\circ(NH_3, g) + (5\ \text{mol}) \times \Delta G_f^\circ(O_2, g)\} \\ &= \{4(86{,}55) + 6(-228{,}57)\} - \{4(-16{,}45) + 0\}\ \text{kJ} \\ &= -959{,}42\ \text{kJ}\end{aligned}$$



CONCLUSIONE Poiché l'energia libera standard di reazione è negativa, si può concludere che la combustione dell'ammoniaca a 25 °C è spontanea in condizioni standard. Questa reazione spontanea è semplicemente molto lenta in condizioni ordinarie.

Autoesame 4J.5A Calcolate l'energia libera standard della reazione $2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$ in base alle energie libere standard di formazione a 25 °C.

[*Risposta*: $\Delta G^\circ = -514{,}38\ \text{kJ·mol}^{-1}$]

Autoesame 4J.5B Calcolate l'energia libera standard della reazione $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s, \text{glucosio}) + 6\ O_2(g)$ in base alle energie libere standard di formazione a 25 °C.

Esercizi correlati 4J.11–4J.12

L'energia libera standard di formazione di una sostanza è l'energia libera standard di reazione per mole di composto quando questo si forma dagli elementi nelle rispettive forme più stabili. Il segno di ΔG_f° indica se il composto è stabile o instabile rispetto agli elementi. L'energia libera standard di formazione serve a calcolare l'energia libera standard di reazione, applicando l'Equazione 8.

4J.3 L'energia libera e il lavoro non espansivo

La variazione dell'energia libera che accompagna un processo è uguale al *massimo lavoro non espansivo* che tale processo può fare, a temperatura e a pressione costanti. Vale a dire, l'energia libera di Gibbs è una misura dell'energia che è *libera* di compiere lavoro non espansivo (da cui, appunto, il nome di «energia li-

bera»). Come si è spiegato nel Capitolo 4A, il lavoro non espansivo, w_e, è lavoro di qualsiasi genere a esclusione di quello associato alla variazione del volume contro pressione opponente; comprende dunque lavoro elettrico e lavoro meccanico (per esempio quello associato all'estensione di una molla o al trasporto di un peso lungo un pendio). Il lavoro non espansivo comprende anche l'attività muscolare, il lavoro di congiungere amminoacidi a formare proteine, quello di inviare segnali lungo i neuroni; la conoscenza delle variazioni di energia libera è dunque decisiva ai fini della comprensione della **bioenergetica**, cioè dell'utilizzazione dell'energia da parte delle cellule viventi.

Il pedice «e» in w_e sta per «extra».

Il compito che ora affrontiamo consiste nel ricavare una relazione *quantitativa* tra energia libera e massimo lavoro non espansivo ottenibile da un sistema.

COME SI FA?

Per dedurre la relazione tra l'energia libera e il massimo lavoro non espansivo ottenibile partiremo dall'Equazione 3 nella forma valida per un cambiamento infinitesimo (denotato con «d») di G, a temperatura costante:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \quad \text{a temperatura costante}$$

Esprimeremo poi la variazione entalpica infinitesima a pressione costante mediante quella di energia interna e di volume, utilizzando l'Equazione 1 del Capitolo 4C ($H = U + PV$):

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V \quad \text{a pressione costante}$$

Sostituendo questa espressione nella prima si ottiene:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S \quad \text{a temperatura e pressione costanti}$$

Formuliamo ora l'Equazione 1 del Capitolo 4B per un cambiamento infinitesimo di energia interna ($\mathrm{d}U = \mathrm{d}w + \mathrm{d}q$) ottenendo

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w + \mathrm{d}q + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S \quad \text{a temperatura e pressione costanti}$$

Quello che ci interessa è il massimo lavoro del quale il sistema è capace, e ciò vuol dire che esso deve svolgersi reversibilmente. Per una trasformazione reversibile l'equazione appena ricavata assume la forma:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} + \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S \quad \text{a temperatura e pressione costanti}$$

L'Equazione 1 del Capitolo 4F in forma infinitesima ($\mathrm{d}S = \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}/T$) consente di sostituire $\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}$ con $T\mathrm{d}S$ e di elidere i due termini $T\mathrm{d}S$:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} + T\mathrm{d}S + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S \\ &= \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} + P\mathrm{d}V \quad \text{a temperatura e pressione costanti}\end{aligned}$$

A questo punto riconosciamo che il sistema può compiere sia lavoro non espansivo sia lavoro espansivo:

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,e}} + \mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,espansivo}}$$

Il lavoro espansivo reversibile (realizzato facendo coincidere la pressione esterna con quella interna) è dato dalla versione infinitesima dell'Equazione 3 del Capitolo 4A ($w_{\mathrm{espansivo}} = -P_{\mathrm{ex}}\Delta V$, che diviene $\mathrm{d}w_{\mathrm{espansivo}} = -P_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}V$), ponendo la pressione esterna uguale alla pressione del gas nel sistema a ogni stadio dell'espansione:

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,espansivo}} = -P\mathrm{d}V$$

Ne viene che

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,e}} - P\mathrm{d}V$$

Inserendo questa espressione nell'espressione di $\mathrm{d}G$ ($\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} + P\mathrm{d}V$), il termine $P\mathrm{d}V$ si elide:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,e}} + P\mathrm{d}V - P\mathrm{d}V$$

e quindi rimane:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,e}} \quad \text{a temperatura e pressione costanti}$$

Dato che $\mathrm{d}w_{\mathrm{rev,\,e}}$ indica il *massimo* lavoro non espansivo che il sistema è in grado di effettuare (in quanto realizzato reversibilmente), il risultato finale è

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_{\mathrm{e,\,max}} \quad \text{a temperatura e pressione costanti}$$

Considerando una variazione misurabile dell'energia libera, l'equazione che abbiamo appena dedotto acquista la forma

$$\Delta G = w_{e,\max} \quad \text{a temperatura e pressione costanti} \qquad (9)$$

Questa importante relazione dice che, conoscendo la variazione dell'energia libera di un processo che si svolge a temperatura e a pressione costanti, si conosce immediatamente la quantità di lavoro non espansivo che è possibile trarne.

L'Equazione 9 è importante, nella pratica, anche perché ci consente di valutare quantitativamente gli aspetti energetici dei processi biologici. Per esempio, per l'ossidazione del glucosio: $C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$, l'energia libera standard di reazione è $-2879\ kJ \cdot mol^{-1}$, quindi a 1 bar il massimo lavoro non espansivo ottenibile da 1,000 mol $C_6H_{12}O_6(s)$, corrispondenti a 180,0 g di glucosio, è 2879 kJ. Poiché la costruzione di 1 mol di legami peptidici (legami tra amminoacidi) in una proteina richiede 17 kJ di lavoro, l'ossidazione di 180 g di glucosio può servire a costruire circa (2879 kJ)/(17 kJ) = 170 moli di tali legami. In altre parole per costruire circa 170 legami peptidici occorre ossidare una molecola di glucosio. In pratica la sintesi avviene indirettamente, si verificano perdite di energia e si possono costruire solo circa 10 di tali legami. Una proteina tipica contiene parecchie centinaia di legami peptidici, quindi, per costruirne una molecola, occorre sacrificare molte molecole di glucosio.

La variazione di energia libera per un certo processo è uguale al massimo lavoro non espansivo che il sistema può compiere a temperatura e a pressione costanti.

4J.4 L'effetto della temperatura

Le entalpie dei reagenti e dei prodotti sono entrambe influenzate dall'innalzamento della temperatura, ma la *differenza* tra i loro valori ne risente solo in misura ridotta (si ricordi quanto detto nel Capitolo 4D). Lo stesso accade per le entropie. Come conseguenza, i valori di $\Delta H°$ e di $\Delta S°$ non mutano molto con la temperatura. $\Delta G°$ dipende, invece, dalla temperatura (si ricordi che T compare nell'espressione $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$) e può cambiare anche di segno al variare di tale grandezza. Si possono verificare quatto casi (**Figura 4J.6**):

1. Per una reazione esotermica ($\Delta H° < 0$) caratterizzata da una entropia di reazione negativa ($\Delta S° < 0$) il termine $-T\Delta S°$ fornisce a $\Delta G°$ un contributo positivo. Ad alte temperature $-T\Delta S°$ prevale su $\Delta H°$ perciò $\Delta G°$ è positivo (e la reazione *inversa*, la decomposizione dei prodotti puri, è spontanea). A basse temperature $\Delta H°$ prevale su $-T\Delta S°$, per cui $\Delta G°$ è negativo (ed è spontanea la formazione dei prodotti) (Figura 4J.6a). La temperatura a cui $\Delta G°$ inverte il segno è $T = \Delta H°/\Delta S°$.
2. Per una reazione endotermica ($\Delta H° > 0$) con entropia di reazione positiva ($\Delta S° \geqslant 0$) è vero il contrario (Figura 4J.6b). In questo caso $\Delta G°$ è positivo a bassa temperatura, però può diventare negativo a temperature superiori, quando $T\Delta S°$ divenga maggiore di $\Delta H°$. La formazione dei prodotti dai reagenti puri diviene spontanea a temperatura sufficientemente elevata. Come nel caso esotermico, la temperatura a cui $\Delta G°$ inverte il segno è $T = \Delta H°/\Delta S°$.

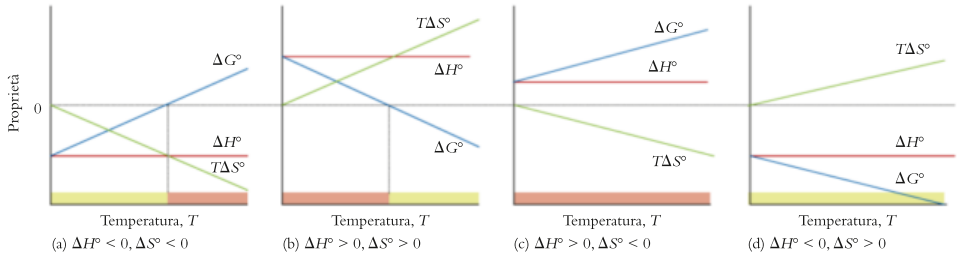


Figura 4J.6 L'effetto dell'aumento di temperatura sulla spontaneità di una reazione in condizioni standard. In tutti i casi «spontaneo» equivale a dire $\Delta G° < 0$, «non spontaneo» a $\Delta G° > 0$. (a) Una reazione esotermica spontanea a entropia di reazione negativa diviene non spontanea sotto la temperatura contraddistinta dalla linea punteggiata verticale. (b) Una reazione endotermica spontanea a entropia di reazione positiva diviene spontanea sopra la temperatura contraddistinta dalla linea punteggiata verticale. (c) Una reazione endotermica non spontanea a entropia di reazione negativa rimarrà sempre non spontanea a qualunque temperatura. (d) Una reazione esotermica spontanea a entropia di reazione positiva rimarrà sempre spontanea a qualunque temperatura.

3. Per una reazione endotermica ($\Delta H° > 0$) con entropia di reazione negativa ($\Delta S° < 0$), $\Delta G° > 0$ a tutte le temperature possibili e la reazione diretta non sarà mai spontanea perché sia l'entropia del sistema sia quella dell'ambiente diminuiscono durante il processo (Figura 4J.6c).
4. Per una reazione esotermica ($\Delta H° < 0$) con entropia di reazione positiva ($\Delta S° > 0$), $\Delta G° < 0$ e la formazione dei prodotti dai reagenti puri è spontanea a tutte le temperature, perché l'entropia del sistema e quella dell'ambiente aumentano entrambe durante il processo (Figura 4J.6d).

ESEMPIO 4J.4 **Il calcolo della temperatura alla quale una reazione endotermica diviene spontanea**

La produzione di acciaio dal minerale di ferro è endotermica. Per ridurre il calore che deve essere fornito, gli ingegneri devono trovare la più bassa temperatura alla quale le reazioni desiderate sono spontanee. Determinate la temperatura alla quale diviene termodinamicamente possibile che il carbonio riduca l'ossido di ferro(III) a ferro in condizioni standard mediante la reazione endotermica $2\ Fe_2O_3\ (s) + 3\ C(s) \longrightarrow 4\ Fe(s)\ 3\ CO_2(g)$.

PREVISIONE Dato che si forma un gas, $\Delta S° > 0$; essendo anche $\Delta H° > 0$, ci si aspetta che la reazione risulti spontanea ad alte temperature.

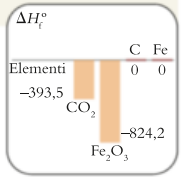
STRATEGIA A basse temperature $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ e $\Delta H° > 0$ (la reazione è endotermica). Aumentando la temperatura, si raggiunge un punto in cui $T = \Delta H°/\Delta S°$, temperatura alla quale $\Delta G° = 0$. Al di sopra di quella temperatura, $\Delta G°$ è negativo. Utilizziamo i dati riportati nell'Appendice 2A.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che $\Delta H°$ e $\Delta S°$ siano costanti nell'intervallo di temperature considerato.

RISOLUZIONE

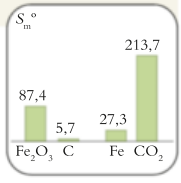
Dall'Equazione 2 del Capitolo 4D,

$$\begin{aligned}\Delta H° &= (3\ \text{mol}) \times \Delta H_f°(CO_2, g) - (2\ \text{mol}) \times \Delta H_f°(Fe_2O_3, s)\\ &= 3(-393{,}5) - 2(-824{,}2)\ \text{kJ} = +467{,}9\ \text{kJ}\end{aligned}$$



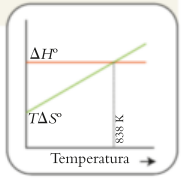
Dall'Equazione 2 del Capitolo 4H,

$$\begin{aligned}\Delta S° &= \{(4\ \text{mol}) \times S_m°(Fe, s) + (3\ \text{mol}) \times S_m°(CO_2, g)\}\\ &\quad - \{(2\ \text{mol}) \times S_m°(Fe_2O_3, s) + (3\ \text{mol}) \times S_m°(C, s)\}\\ &= \{4(27{,}3) + 3(213{,}7)\} - \{2(87{,}4) + 3(5{,}7)\}\ \text{J·K}^{-1} = +558{,}4\ \text{J·K}^{-1}\end{aligned}$$



Da $T = \Delta H°/\Delta S°$,

$$T = \frac{\overbrace{4{,}679 \times 10^5\ \text{J}}^{467{,}9\ \text{kJ}}}{558{,}4\ \text{J·K}^{-1}} = 838\ \text{K}$$



CONCLUSIONE Come previsto, poiché la reazione è endotermica, la temperatura minima alla quale può aver luogo la riduzione a 1 bar è alta, circa 565 °C.

Autoesame 4J.6A Qual è la temperatura minima alla quale si può ridurre la magnetite, Fe_3O_4, a ferro metallico utilizzando il carbone (producendo CO_2)?

[*Risposta*: 943 K]

Autoesame 4J.6B Stimate la temperatura alla quale si può prevedere che il carbonato di magnesio si decomponga in ossido di magnesio e diossido di carbonio.

Esercizi correlati 4J.17, 4J.18

L'energia libera aumenta con la temperatura per le reazioni a $\Delta S°$ negativo, diminuisce con la temperatura per quelle a $\Delta S°$ positivo.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la variazione di energia libera di Gibbs di un processo è una misura della variazione dell'entropia totale di un sistema e del suo ambiente, a temperatura e pressione costanti. A temperatura e pressione costanti, i processi spontanei sono accompagnati da una diminuzione dell'energia libera. Ora sapete anche che la variazione dell'energia libera di Gibbs di un processo corrisponde al massimo lavoro non espansivo che il sistema può compiere a temperatura e pressione costanti.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Basarsi sulla variazione dell'energia libera per determinare il carattere spontaneo di un processo a una data temperatura (Esempio 4J.1).
- ☐ **2.** Calcolare l'energia libera standard di formazione dai dati di entalpia e di entropia (Esempio 4J.2).
- ☐ **3.** Calcolare l'energia libera standard di reazione dai valori dell'energia libera standard di formazione (Esempio 4J.3).
- ☐ **4.** Prevedere la minima temperatura alla quale possa svolgersi spontaneamente una reazione endotermica (Esempio 4J.4).

CAPITOLO 4J Esercizi

4J.1 Perché tante reazioni esotermiche sono spontanee?

4J.2 Spiegate come possa una reazione endotermica svolgersi spontaneamente.

4J.3 Calcolate la variazione di energia libera molare per il processo $NH_3(l) \rightarrow NH_3(g)$ a 1 atm e (a) −15,0 °C; (b) −45 °C (vedi Tabelle 4C.1 e 4F.1). In ciascun caso, indicate se l'evaporazione sarebbe spontanea o no.

4J.4 Calcolate la variazione di energia libera molare per il processo $CH_4(l) \rightarrow CH_4(g)$ a 1 atm e (a) −140,0 °C; (b) −180 °C (vedi Tabelle 4C.1 e 4F.1). In ciascun caso, indicate se l'evaporazione sarebbe spontanea o no.

4J.5 Scrivete l'equazione chimica bilanciata relativa alla formazione di (a) $NH_3(g)$; (b) $H_2O(g)$; (c) $CO(g)$; (d) $NO_2(g)$. Determinate, per ciascuna delle reazioni, $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ in base ai dati dell'Appendice 2A.

4J.6 Scrivete l'equazione chimica bilanciata relativa alla formazione di (a) $HCl(g)$; (b) $C_6H_6(l)$; (c) $CuSO_4{\cdot}5H_2O(s)$; (d) $CaCO_3$(s, calcite). Determinate, per ciascuna delle reazioni, $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ in base ai dati dell'Appendice 2A.

4J.7 Calcolate entropia, entalpia ed energia libera standard di reazione per ognuna delle reazioni seguenti sulla base dei dati dell'Appendice 2A:

(a) decomposizione del perossido di idrogeno:

$$2\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

(b) preparazione dell'acido fluoridrico da fluoro e acqua:

$$2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,HF(aq) + O_2(g)$$

4J.8 Calcolate entropia, entalpia ed energia libera standard di reazione per ognuna delle reazioni seguenti sulla base dei dati dell'Appendice 2A:

(a) produzione del «gas di sintesi», combustibile industriale di bassa resa:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

(b) decomposizione termica del nitrato di ammonio:

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

4J.9 Calcolate la variazione di entalpia standard, la variazione di entropia standard e la variazione di energia libera standard a 298 K per ognuna delle reazioni seguenti, in base ai dati dell'Appendice 2A. Confermate, caso per caso, che il valore ricavato dalle energie libere di formazione è uguale a quello ottenuto dalla relazione $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.

(a) l'ossidazione della magnetite a ematite: $2\,Fe_3O_4(s) + O_2(g) \rightarrow 3Fe_2O_3(s)$

(b) la dissoluzione di CaF_2 in acqua: $CaF_2(s) \rightarrow CaF_2(aq)$

(c) la dimerizzazione di NO_2: $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

4J.10 Calcolate la variazione di entalpia standard, la variazione di entropia standard e la variazione di energia libera standard a 298 K per ognuna delle reazioni seguenti, in base ai dati dell'Appendice 2A. Confermate, caso per caso, che il valore ricavato dalle energie libere di formazione è uguale a quello ottenuto dalla relazione $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Quale dei reagenti citati da (a) a (c) ritenete più efficace ai fini della disidratazione delle sostanze? Argomentate.

(a) l'idratazione del solfato di rame: $CuSO_4(s) + 5\,H_2O(l) \rightarrow CuSO_4{\cdot}5H_2\,O(s)$

(b) la reazione dell'ossido di fosforo(V) con acqua: $P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 4\,H_3PO_4(aq)$

(c) la reazione di $HNO_3(l)$ con acqua per formare acido nitrico acquoso: $HNO_3(l) \rightarrow HNO_3(aq)$

4J.11 Sulla base delle energie libere di formazione dell'Appendice 2A calcolate $\Delta G°$ per ognuna delle reazioni seguenti a 25 °C. Indicate se ciascuna reazione in condizioni standard a 25 °C ha carattere spontaneo o no.

(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$

(b) $CaCO_3$(s, calcite) $\rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

(c) $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O\ (l)$

4J.12 Sulla base delle energie libere di formazione dell'Appendice 2A calcolate $\Delta G°$ per ognuna delle reazioni seguenti a 25 °C. Indicate se ciascuna reazione in condizioni standard a 25 °C ha carattere spontaneo o no.

(a) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

(b) $H_2(g) + D_2O(l) \longrightarrow D_2(g) + H_2O(l)$

(c) $N_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + N_2O(g)$

(d) $2\ CH_3OH(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$

4J.13 Stabilite quali dei composti seguenti sono stabili rispetto alla decomposizione negli elementi costituenti in condizioni standard a 25 °C (vedi Appendice 2A): (a) $PCl_5(g)$; (b) HCN(g); (c) NO(g); (d) $SO_2(g)$.

4J.14 Stabilite quali dei composti seguenti sono stabili rispetto alla decomposizione negli elementi costituenti in condizioni standard a 25 °C (vedi Appendice 2A): (a) $C_3H_6(g)$, ciclopropano; (b) CaO(s); (c) $N_2O(g)$; (d) $HN_3(g)$.

4J.15 Stabilite quali dei composti seguenti divengono meno stabili rispetto agli elementi con l'innalzarsi della temperatura: (a) $PCl_5(g)$; (b) HCN(g); (c) NO(g); (d) $SO_2(g)$.

4J.16 Stabilite quali dei composti seguenti divengono meno stabili rispetto agli elementi con l'innalzarsi della temperatura: (a) $C_3H_6(g)$, ciclopropano; (b) CaO(s); (c) $N_2O(g)$; (d) $HN_3(g)$.

4J.17 Supponete che $\Delta H°$ e $\Delta S°$ siano indipendenti dalla temperatura e, sulla base dei dati dell'Appendice 2A, calcolate $\Delta G°$ per ognuna delle reazioni seguenti a 80 °C. Entro quale intervallo di temperature sarà spontanea ciascuna reazione in condizioni standard?

(a) $B_2O_3(s) + 6\ HF(g) \longrightarrow 2\ BF_3(g) + 3\ H_2O(l)$

(b) $CaC_2(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + C_2H_2(g)$

(c) C(s, grafite) $\longrightarrow$ C(s, diamante)

4J.18 Supponete che $\Delta H°$ e $\Delta S°$ siano indipendenti dalla temperatura e, sulla base dei dati dell'Appendice 2A, calcolate $\Delta G°$ per ognuna delle reazioni seguenti a 250 °C. Entro quale intervallo di temperature sarà spontanea ciascuna reazione in condizioni standard?

(a) $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$

(b) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$

(c) $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 4.

FOCUS 4 Esempio integrato online

La vostra prima esperienza con le reazioni chimiche in un laboratorio scolastico è stata probabilmente la reazione tra il bicarbonato di sodio ($NaHCO_3$) e l'aceto ($CH_3COOH(aq)$) per produrre diossido di carbonio, acqua e acetato di sodio ($NaCH_3CO_2$). Supponiamo che ora vogliate studiare gli aspetti termodinamici di questa reazione, che da bambini vi aveva appassionati. Una soluzione di bicarbonato viene preparata sciogliendo 15,9 g di $NaHCO_3$ in 50 mL d'acqua. A questa soluzione si aggiungono 200 mL di aceto di vino, che è $CH_3COOH(aq)$ 0,833 M. La reazione viene eseguita in un recipiente aperto, in una stanza nella quale la temperatura è di 22,1 °C e la pressione atmosferica è di 1 atm.

(a) Utilizzate i dati dell'Appendice 2A per scrivere l'equazione termochimica.

(b) Calcolate $\Delta H°$, $\Delta U°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$.

(c) Quale volume di $CO_2(g)$ si produce?

(d) Prevedete i valori di w e q per questo esperimento e le corrispondenti variazioni di energia interna e di entalpia (ΔU_{atteso} e ΔH_{atteso}).

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 4 Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo differenziale.

4.1 Quanto calore occorre per trasformare un blocco di ghiaccio di 42,30 g a −5,042 °C in vapor d'acqua a 150,35 °C?

4.2 Si è riscaldato a 482 °C un blocco di acciaio inossidabile di 121,3 g, aggiungendolo poi rapidamente a 37,55 g di ghiaccio a −23 °C dentro un pallone bene isolato che è stato subito chiuso ermeticamente. (a) Posto che non si siano verificate perdite di energia verso l'ambiente, quale dovrebbe essere la temperatura finale del sistema? (b) Quali fasi dell'acqua dovrebbero essere presenti e in quali quantità, quando il sistema abbia raggiunto la temperatura finale?

4.3 La capacità termica dello iodio liquido è 80,7 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, l'entalpia di vaporizzazione dello iodio è 41,96 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ al punto di ebollizione (184,3 °C). In base a questi dati e a quelli reperibili nell'Appendice 2A, calcolate l'entalpia di fusione dello iodio a 25 °C.

4.4 Una tipica vasca da bagno contiene circa 380 L di acqua. (a) Calcolate la massa di gas naturale che sarebbe necessario bruciare per riscaldare tale quantità di acqua da 18,3 °C a 42,2 °C. Supponete che il gas naturale sia costituito interamente da metano puro, CH_4. (b) A quale volume di gas naturale corrisponde il risultato a 25 °C e 1,00 atm? Vedi Tabella 4.D1.

4.5 Nel 1750 Joseph Black eseguì un esperimento che condusse infine alla scoperta dell'entalpia di fusione. Egli dispose due campioni da 150 g di acqua a 0,00 °C (uno solido e uno liquido) in una stanza mantenuta alla temperatura costante di 5,00 °C e osservò il tempo necessario affinché ciascun campione si riscaldasse fino alla temperatura finale. Il campione liquido raggiungeva i 5,00 °C dopo 30,0 min, mentre il ghiaccio impiegava 10,5 h. Black concluse che la differenza di tempo tra i due campioni necessaria per raggiungere la stessa temperatura finale rappresentava la differenza di calore richiesta per innalzare le temperature dei campioni. Calcolate l'entalpia di fusione del ghiaccio in $kJ{\cdot}mol^{-1}$ a partire dai dati di Black. Utilizzate la capacità termica dell'acqua liquida.

4.6 (a) Calcolate il lavoro associato all'espansione isoterma reversibile di 1,00 mol di gas ideale da 7,00 L a 15,50 L a 25,0 °C. (b) Calcolate il lavoro associato all'espansione adiabatica irreversibile di un campione di gas descritto in (a) contro una pressione costante di 760 Torr. (c) Com'è la temperatura del gas in (b) rispetto a quella del gas in (a) al termine dell'espansione?

4.7 (a) Calcolate il lavoro che si deve effettuare contro l'atmosfera per espandere i prodotti gassosi derivanti dalla combustione di 1,00 mol $C_6H_6(l)$ a 25 °C e 1,00 bar. (b) Utilizzando i dati dell'Appendice 2A, calcolate l'entalpia standard della reazione. (c) Calcolate la variazione di energia interna, $\Delta U°$, del sistema.

4.8 Un sistema subisce un processo in due tempi. Nel primo assorbe 60 J di calore a volume costante; nel secondo libera 12 J di calore a 1,00 atm e viene restituito al valore originale dell'energia interna. Stabilite la variazione di volume del sistema durante il secondo tempo e dite se si è trattato di un'espansione o di una compressione.

4.9 Il contributo ad alta temperatura che i modi vibrazionali forniscono alla capacità termica molare di un solido a volume costante è R per ciascun modo vibrazionale; quindi, per un solido atomico, dato che ciascun atomo può vibrare in tre dimensioni, la capacità termica molare a volume costante sarà approssimativamente $3R$. (a) La capacità termica specifica di un certo solido atomico è $0{,}392\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}$. Il cloruro di questo elemento (XCl_2) contiene 52,7% in massa di cloro. Identificate l'elemento. (b) L'elemento cristallizza con cella elementare cubica a facce centrate, e il raggio atomico è 128 pm. Qual è la densità del solido?

4.10 Stimate la capacità termica molare (a volume costante) del gas diossido di zolfo (SO_2). Oltre ai moti traslazionali e rotazionali vi è anche un moto vibrazionale. Ciascun grado di libertà vibrazionale contribuisce alla capacità termica molare con R. La temperatura necessaria perché risultino accessibili i modi vibrazionali si può approssimare mediante $\theta = h\nu_{vib}/k$, dove k è la costante di Boltzmann. Le frequenze dei modi vibrazionali sono 35 THz, 41 THz e 16 THz (dove $1\ THz = 1 \times 10^{12}$ Hz). (a) Qual è il limite superiore di temperatura della capacità termica molare a vo-

lume costante? (b) Qual è la capacità termica molare a volume costante a 1000 K? (c) Qual è la capacità termica molare a volume costante a temperatura ambiente?

4.11 Considerate l'idrogenazione del benzene a cicloesano, che ha luogo mediante l'addizione consecutiva di due atomi H alla volta:

(1) $C_6H_6(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_8(l)$ $\quad \Delta H^\circ = ?$
(2) $C_6H_8(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{10}(l)$ $\quad \Delta H^\circ = ?$
(3) $C_6H_{10}(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(l)$ $\quad \Delta H^\circ = ?$

(a) Rappresentate le strutture di Lewis dei prodotti di idrogenazione del benzene. Se è possibile la risonanza, mostrate solo una delle strutture più importanti. (b) Sulla base delle entalpie di legame stimate la variazione di entalpia di ogni singolo stadio e quella dell'idrogenazione totale. Ai fini del calcolo, trascurate la delocalizzazione elettronica e il fatto che i composti siano liquidi. (c) In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate l'entalpia di idrogenazione totale del benzene a cicloesano. (d) Confrontate i valori della parte (c) e della parte (b) e spiegate qualsiasi differenza.

4.12 Disegnate la struttura di Lewis della molecola ipotetica N_6, costituita da sei atomi di azoto disposti secondo un anello a sei vertici. Con l'ausilio dei valori dell'entalpia di legame calcolate l'entalpia di reazione per la decomposizione di N_6 a $N_2(g)$. Prevedete che N_6 possa essere una molecola stabile?

4.13 Nel 1996 Robert Curl, Richard Smalley e Harold Kroto ricevettero il premio Nobel per la chimica per avere scoperto la molecola C_{60} dalla singolare forma di pallone da calcio. Essa fu la prima di una nuova serie di allotropi *molecolari* del carbonio. L'entalpia di combustione di C_{60} è $-25\,937$ kJ·mol^{-1}, la sua entalpia di sublimazione $+233$ kJ·mol^{-1}. In C_{60} sono presenti 90 legami, 60 dei quali semplici, 30 doppi. Al pari del benzene, C_{60} presenta un insieme di legami multipli suscettibili di essere rappresentati in strutture di risonanza. (a) Determinate l'entalpia di formazione di C_{60} in base all'entalpia di combustione. (b) Calcolate l'entalpia di formazione prevedibile di C_{60} a partire dalle entalpie di legame, ammettendo che i legami siano semplici e doppi isolati. (c) C_{60} è più o meno stabile di quanto lascia prevedere il modello a legami isolati? (d) Quantificate la risposta alla parte (c) dividendo per 60 la differenza tra l'entalpia di formazione calcolata dai dati di combustione e quella ricavata dall'entalpia di legame, in modo da ottenere il valore riferito a un singolo atomo di carbonio. (e) Quale confronto è possibile tra il risultato della parte (d) e l'energia di stabilizzazione per risonanza del benzene (che vale in tutto approssimativamente 150 kJ·mol^{-1})? (f) Quale può essere l'origine della differenza tra questi valori? L'entalpia di atomizzazione di C(gr) è $+717$ kJ·mol^{-1}.

4.14 Di norma, quando si brucia lo zolfo, il prodotto è SO_2, ma in certe condizioni si può formare anche un certo quantitativo di SO_3. Bruciando 0,6192 g di zolfo in ossigeno in una bomba calorimetrica di capacità termica 5,270 kJ·(°C)$^{-1}$, la temperatura si è innalzata di 1,140 °C. Supponendo che nella reazione lo zolfo si sia consumato completamente, qual era il rapporto tra diossido e triossido di zolfo?

4.15 L'acido cloridrico ossida lo zinco metallico con una reazione che produce idrogeno gassoso e ioni cloruro. Si immerge in un'apparecchiatura contenente 800,0 mL di HCl(aq) 0,500 M un pezzo di zinco di massa 8,5 g. Posto che la temperatura iniziale della soluzione di acido cloridrico fosse di 25 °C, quale sarà quella finale? Supponete che la densità e la capacità termica molare della soluzione di acido cloridrico siano uguali a quelle dell'acqua e che il calore serva tutto a innalzare la temperatura della soluzione.

4.16 Basandovi solo sulle vostre conoscenze in merito alle forze intermolecolari, mettete le sostanze seguenti in ordine crescente di entalpia di vaporizzazione del loro stato liquido: CH_4, H_2O, N_2, NaCl, C_6H_6 e H_2. Spiegate l'ordine scelto.

4.17 Un tecnico effettua la reazione $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$ a 25 °C e 1,00 atm in un cilindro a pressione costante equipaggiato di stantuffo. Inizialmente sono presenti nel cilindro 0,030 mol SO_2 e 0,030 mol O_2, e il tecnico aggiunge un catalizzatore per promuovere la reazione. (a) Calcolate il volume del cilindro contenente i gas reagenti prima che abbia inizio la reazione. (b) Qual è il reagente limitante? (c) Supponete che la reazione si completi e che la temperatura e la pressione rimangano costanti: quale sarà il volume finale del cilindro (compresi gli eventuali reagenti in eccesso)? (d) Quanto lavoro si svolge, e, inoltre, viene effettuato o subito dal sistema? Quanta entalpia viene scambiata, e in quale verso? (f) In base alle risposte date alle parti (d) ed (e) calcolate la variazione di energia interna della reazione.

4.18 Nel Capitolo 4A si è visto come calcolare il lavoro associato all'espansione isoterma reversibile di un gas perfetto. Supponiamo ora che l'espansione reversibile non sia isoterma e che la temperatura diminuisca nel corso dell'espansione. (a) Ricavate l'espressione del lavoro quando $T = T_{\text{iniziale}} - c(V - V_{\text{iniziale}})$, con c costante positiva. (b) In questo caso il lavoro è maggiore o minore rispetto a quello dell'espansione isoterma? Spiegate le vostre conclusioni.

4.19 Calcolate l'energia cinetica molare (in joule per mole) di Kr(g) a (a) 55,85 °C e (b) 54,85 °C. (c) La differenza tra le risposte date alle parti (a) e (b) è l'energia per mole che occorre per aumentare la temperatura di Kr(g) di 1,00 °C. Qual è il valore della capacità termica molare di Kr(g)?

4.20 Calcolate l'energia cinetica molare (in joule per mole) di un campione di Ne(g) a (a) 25,00 °C e (b) 26,00 °C. (c) La differenza tra le risposte date alle parti (a) e (b) è l'energia per mole che occorre per aumentare la temperatura di Ne(g) di 1,00 °C. Qual è il valore della capacità termica molare di Ne(g)?

4.21 Secondo le attuali teorie dell'evoluzione biologica gli amminoacidi e gli acidi nucleici complessi furono prodotti da reazioni casuali tra composti che si ritiene fossero presenti nell'atmosfera primitiva della Terra. Queste semplici molecole si aggregarono successivamente in molecole sempre più complesse, quali il DNA e l'RNA. Il processo si accorda con la seconda legge della termodinamica? Spiegate la vostra risposta.

4.22 L'energia interna standard di formazione, ΔU_f°, corrisponde all'entalpia standard di formazione, ma è misurata a volume costante. Sulla base dei dati riportati in Appendice A, determinate ΔU_f° di (a) $H_2O(g)$; (b) $H_2O(l)$. Spiegate le differenze tra questi valori e quelli di ΔH_f° per le due fasi dell'acqua.

4.23 In un forno a microonde l'acqua degli alimenti assorbe la radiazione riscaldandoli. Quanti fotoni di lunghezza d'onda 4,50 mm occorrono per riscaldare 350,0 g di acqua

da 25,0 °C a 100,0 °C, supponendo che l'energia serva tutta a innalzare la temperatura?

4.24 Un campione di 1 mol N_2 e uno di 1 mol CH_4 si trovano in recipienti identici e distinti, alla temperatura iniziale di 500 K. Entrambi i gas acquistano 1200 J di calore a volume costante. I due gas avranno la stessa temperatura finale? In caso contrario, quale gas avrà la temperatura più alta? Giustificate il ragionamento.

4.25 Un individuo di corporatura media brucia circa 15 kJ · min^{-1} giocando a tennis. Calcolate il tempo che questo individuo dovrebbe trascorrere giocando a tennis per bruciare l'energia fornita da una porzione di 56,7 g di formaggio, che ha un'entalpia di combustione specifica di 17,0 kJ·g^{-1}.

4.26 Il «gas di sintesi» è una miscela di monossido di carbonio, idrogeno, metano e alcuni gas non combustibili. Un certo gas di sintesi contiene in volume il 40,0% di monossido di carbonio, il 25,0% di idrogeno, il 10,0% di gas non combustibili e il resto metano. Quale volume di tale gas occorre bruciare per elevare di 5 °C la temperatura di 5,5 L di acqua? Supponete che il gas si trovi a 1,0 atm e 298 K e che nella combustione i tre componenti si ossidino completamente.

4.27 Il vapore che aziona le turbine per la produzione di energia è ottenuto sfruttando il calore derivante dalla combustione del carbone per portare l'acqua all'ebollizione. Supponete che la densità del carbon fossile sia di 1,5 g·cm^{-3} (è un'approssimazione ragionevole, anche se la situazione è molto più complicata). La combustione del carbone è descritta dall'equazione

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394 \text{ kJ}$$

(a) Calcolate il calore prodotto dalla combustione di un blocco di carbone di 7,0 cm × 6,0 cm × 5,0 cm. (b) Stimate la massa d'acqua che si potrebbe riscaldare da 25 °C a 100 °C bruciando il suddetto blocco di carbone.

4.28 Uno studente si reca a scuola ogni giorno in bicicletta, e il percorso di 16,09 km (andata e ritorno) richiede 30 minuti per andare e altrettanti per ritornare. Egli brucia, pedalando, 420 kJ all'ora. Lo stesso viaggio di andata e ritorno richiederebbe 1,514 litri di benzina. Supponete che lo studente vada a lezione 150 giorni all'anno e che l'entalpia di combustione della benzina sia praticamente quella stessa dell'ottano, densità 0,702 g·cm^{-3}. Qual è il fabbisogno annuale imposto dal tragitto effettuato (a) con la bicicletta; (b) con l'automobile?

4.29 Il greggio contiene spesso tracce del solfuro di idrogeno, un gas tossico. Il processo di Claus per l'estrazione dello zolfo dal petrolio prevede due stadi:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$
$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$$

(a) Scrivete l'equazione termochimica per la reazione complessiva nella quale non figura SO_2. (b) Quale sarebbe la variazione di entalpia per la produzione di 60,0 kg di zolfo? (c) Per mantenere la temperatura costante bisogna raffreddare o riscaldare il reattore?

4.30 Una reazione in fase di studio per rigenerare l'ossigeno dal diossido di carbonio per le missioni spaziali di lunga durata prevede i due stadi seguenti:

$$CO_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(l)$$
$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

(a) Scrivete l'equazione termochimica per la reazione complessiva. (b) Quale sarebbe la variazione di entalpia per la produzione di 32,0 L di ossigeno a 0,82 atm e 300 K? (c) Per mantenere la temperatura costante bisognerebbe raffreddare o riscaldare il reattore?

4.31 (a) La produzione del gas d'acqua (combustibile industriale povero) è esotermica o endotermica? La reazione è

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

(b) Calcolate la variazione di entalpia relativa alla produzione di 200 L di idrogeno a 500 Torr e 65 °C mediante la reazione suddetta.

4.32 L'impresa ABC sviluppa un nuovo tipo di cereali per la colazione per fare concorrenza a un altro prodotto presente sul mercato, definito convenzionalmente Marca X. Vi si chiede di confrontare il tenore energetico dei due prodotti per accertare se il nuovo prodotto ABC sia meno calorico; bruciate perciò campioni di 1,00 g dei cereali in un calorimetro di capacità termica 600 J·$(°C)^{-1}$. La combustione dei cereali Marca X ha causato un aumento di temperatura da 300,2 K a 309,0 K; quella dei cereali ABC un aumento da 299,0 K a 307,5 K. (a) Qual è il calore prodotto da ciascuno dei campioni? (b) Una porzione di cereali ammonta a 30,0 g. Quale etichetta apporreste sulle confezioni dei due cereali per indicare il valore calorico dei 30,0 g in joule? E in calorie nutrizionali (kilocalorie)?

4.33 Un'automobile sperimentale brucia come carburante l'idrogeno. All'inizio di una prova di guida si è riempito di idrogeno a 16,0 atm e 298 K il serbatoio rigido da 30,0 L. Al termine della prova la temperatura del serbatoio era ancora di 298 K, ma la pressione era discesa a 4,0 atm. (a) Quante moli di H_2 sono state bruciate durante la prova? (b) Quanto calore, in kilojoule, ha liberato la combustione di quella quantità di idrogeno?

4.34 Nei climi caldi e asciutti, un'alternativa poco costosa ai condizionatori d'aria è il refrigeratore a evaporazione. In questo dispositivo l'acqua inumidisce continuamente blocchi porosi attraverso i quali è fatta passare l'aria calda con appositi ventilatori. L'aria si raffredda e l'acqua evapora. Utilizzate le informazioni riportate nelle Tabelle 4A.2 e 4C.1 per calcolare quanta acqua deve evaporare per raffreddare di 20 °C una stanza di 4,0 m × 5,0 m × 3,0 m. Nel calcolo utilizzate l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua a 25 °C.

4.35 Uno stadio nella produzione del combustibile idrogeno è la reazione del metano con il vapore acqueo:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Ni} CO_2(g) + 3\,H_2(g) \quad \Delta H = -318 \text{ kJ}$$

Qual è la variazione di energia interna per la formazione di 1,00 mol di H_2?

4.36 (a) Prima di controllare i dati quantitativi, quale sostanza ritenete debba possedere l'entropia molare standard più elevata, $CH_3COOH(l)$ o $CH_3COOH(aq)$? Dopo avere risposto, verificate i valori nell'Appendice 2A e spiegate.

4.37 In quali condizioni, il segno di ciascuna delle seguenti quantità può eventualmente fungere da criterio per valutare la spontaneità di una reazione? (a) $\Delta G°$; (b) $\Delta H°$; (c) $\Delta S°$; (d) ΔS_{tot}.

4.38 Tre campioni liquidi di massa nota vengono riscaldati al punto di ebollizione con l'ausilio di un riscaldatore da 500 W. Raggiunto il punto di ebollizione, il riscaldamento continua per 4,0 minuti e vaporizza una parte di ciascun campione. Dopo 4,0 min si raffreddano i campioni, determinando la massa residua dei liquidi. Il processo si compie a pressione costante. (a) In base ai dati seguenti, calcolate ΔS_{vap} e ΔH_{vap} per ogni campione. Supponete che il calore del riscaldatore

sia tutto assorbito dai campioni. (b) Che cosa indica ΔS_{vap} a proposito del grado relativo di ordine dei liquidi?

Liquido	Temperatura di ebollizione (°C)	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)
C_2H_5OH	78,3	400,15	271,15
C_4H_{10}	0,0	398,05	74,95
CH_3OH	64,5	395,15	294,25

4.39 Considerate le entalpie di fusione e i punti di fusione dei seguenti elementi: Pb, 5,10 kJ·mol^{-1}, 327 °C; Hg, 2,29 kJ·mol^{-1}, −39 °C; Na, 2,64 kJ·mol^{-1}, 98 °C. Con questi dati stabilite se si possa ricavare per l'entropia di fusione degli elementi metallici una relazione simile alla regola di Trouton.

4.40 Stabilite se il diossido di titanio possa essere ridotto dal carbone a 1000 K secondo l'una e/o l'altra delle seguenti reazioni:

(a) $TiO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Ti(s) + 2\,CO(g)$

(b) $TiO_2(s) + C(s) \longrightarrow Ti(s) + CO_2(g)$

sapendo che, a 1000 K, $\Delta G_f°(CO, g) = -200$ kJ·mol^{-1}, $\Delta G_f°(CO_2, g) = -396$ kJ·mol^{-1} e $\Delta G_f°(TiO_2, s) = -762$ kJ·mol^{-1}.

4.41 Stabilite quale ossido di ferro, tra $Fe_3O_4(s)$ e $Fe_2O_3(s)$, sia termodinamicamente più stabile all'aria. Giustificate la risposta.

4.42 (a) Calcolate il lavoro che si deve fare a 298,15 K e 1,00 bar contro l'atmosfera per produrre $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$ nella combustione di 0,825 mol $C_6H_6(l)$. (b) Calcolate la variazione entropia del sistema dovuta all'espansione dei prodotti gassosi.

4.43 In atmosfera di bromo gassoso, l'idrogeno brucia per formare bromuro di idrogeno gassoso. (a) Qual è l'energia libera standard per la reazione $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,HBr(g)$ a 298 K? (b) Se 120 mL di H_2 gassoso in condizioni SATP si combinano con una quantità stechiometrica di bromo e il risultante bromuro di idrogeno viene disciolto per formare 150 mL di una soluzione acquosa, qual è la concentrazione molare dell'acido bromidrico risultante?

4.44 L'idrogeno reagisce con azoto gassoso per formare ammoniaca. (a) Qual è l'energia libera standard per la reazione $3\,H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ a 298 K? (b) Se 50,1 L di H_2 gassoso a 1 bar e 298 K si addizionano a 15,6 L di N_2 a 1 bar e 298 K, e l'ammoniaca risultante si discioglie per formare 2,00 L di soluzione acquosa, quanta ammoniaca si forma? (c) Qual è la concentrazione molare della soluzione acquosa di ammoniaca?

4.45 Il nitrato di potassio si discioglie facilmente nell'acqua e la sua entalpia di dissoluzione è +34,9 kJ·mol^{-1}. (a) Questo valore favorisce il processo di dissoluzione? (b) È probabile che la variazione di entropia del sistema sia positiva o negativa quando si discioglie il sale? (c) La variazione di entropia è fondamentalmente riconducibile a cambiamenti di disordine posizionale o di disordine termico? (d) La variazione entropica dell'ambiente deriva fondamentalmente da cambiamenti di disordine posizionale o termico? (e) Da che cosa proviene l'impulso alla dissoluzione di KNO_3?

4.46 Spiegate le ragioni per le quali è falsa ciascuna delle affermazioni che seguono. (a) Le reazioni caratterizzate da energia libera di reazione negativa si svolgono spontaneamente e rapidamente. (b) A qualunque campione di un elemento puro si assegna un'energia libera di formazione nulla a prescindere dallo stato fisico. (c) Una reazione esotermica che dà origine a più moli di molecole gassose di quante ne consuma ha un'energia libera standard di reazione positiva.

4.47 Un disinfettante comunemente utilizzato per tagli ed escoriazioni è la soluzione di perossido di idrogeno al 3%. L'ossigeno che gorgoglia dal perossido di idrogeno nel sangue durante la decomposizione enzimatica in ossigeno e acqua aiuta a pulire la ferita. Due possibili procedure industriali per la sintesi del perossido di idrogeno sono: (I) $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(l)$ che impiega come catalizzatore un metallo come il palladio o il composto organico chinone e (II) $2\,H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O_2(l)$. (a) A 298 K e 1 atm, quale dei due metodi rilascia più energia per mole di O_2? (b) A quale metodo compete l'energia libera più negativa? (c) Una volta impiegato, il perossido di idrogeno si può facilmente rigenerare per reazione dell'ossigeno con l'acqua?

4.48 L'acido acetico, $CH_3COOH(l)$, si potrebbe produrre mediante (a) la reazione del metanolo con il monossido di carbonio; (b) l'ossidazione dell'etanolo; (c) la reazione del diossido di carbonio con il metano. Scrivete l'equazione bilanciata di ciascun processo. Effettuate l'analisi termodinamica delle tre alternative e stabilite quale sarebbe la più facile a realizzarsi.

4.49 Alcuni valori di $S_m°$ riportati dall'Appendice 2A sono negativi. Che cos'hanno queste sostanze in comune e perché l'entropia sarebbe negativa?

4.50 Tre alcheni isomeri hanno formula C_4H_8 (vedi la tabella che segue). (a) Rappresentatene la struttura di Lewis. (b) Calcolate $\Delta G°$, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ delle tre reazioni che trasformano l'uno nell'altro gli isomeri. (c) Qual è l'isomero più stabile? (d) Disponete gli isomeri in ordine di $S_m°$ decrescente.

Composto	$\Delta H_f°$ (kJ·mol^{-1})	$\Delta G_f°$ (kJ·mol^{-1})
2-metilpropene	−16,90	+58,07
cis-2-butene	−6,99	+65,86
trans-2-butene	−11,17	+62,97

4.51 In base ai valori dell'Appendice 2A calcolate l'energia libera standard della vaporizzazione dell'acqua a 25,0 °C, 100,0 °C e 150,0 °C. (b) Quale dovrebbe essere il valore a 100 °C? (c) Perché sussiste una discrepanza?

4.52 Esponete la spiegazione del fatto che, per qualsiasi liquido a pressione atmosferica (vale a dire un liquido che bolle a temperatura superiore a quella ordinaria alla pressione di 1 atm) il valore numerico di ΔH_{vap} in joule per mole è maggiore del valore numerico di ΔS_{vap} in joule per kelvin per mole. Spiegate e giustificate qualsiasi ipotesi fatta.

4.53 L'entropia molare degli spin elettronici in un campo magnetico B è data da

$$S_m = R\left\{\frac{\Delta E/kT}{e^{\Delta E/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-\Delta E/kT})\right\}$$

dove $\Delta E = 2\mu_B B$ è la separazione energetica dei due stati di spin nel campo magnetico e μ_B è il magnetone di Bohr, $\mu_B = 9{,}274 \times 10^{-24}$ J·T^{-1}. Riportate in un grafico la funzione contro la temperatura per i seguenti valori di B: 0,1 T, 1 T, 10 T e 100 T. (Vedi Scheda 4H.1. Si noti che l'unità dell'induzione magnetica, tesla, T, con 1 T = 1 kg·s^{-2}·A^{-1} si elide.)

4.54 Le popolazioni p degli stati con spin rivolti verso l'alto e verso il basso in un campo magnetico B sono date da

$$p_{\text{basso}} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \quad \text{e} \quad p_{\text{alto}} = \frac{e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}}$$

dove $\Delta E = 2\mu_B B$ è la separazione energetica dei due stati di spin (vedi Esercizio 4.53). Riportate in grafico le due popolazioni in funzione della temperatura per $B = 1$ T. (Vedi Scheda 4H.1.)

4.55 Senza eseguire alcun calcolo, stabilite quale temperatura corrisponde a popolazioni identiche dei due stati di spin. (Vedi Esercizio 4.54.)

4.56 Supponete che, in presenza di un campo magnetico, in un campione il numero degli elettroni con spin rivolto verso l'alto sia due volte quello degli elettroni con spin rivolto verso il basso. Senza fare alcun calcolo, stabilite il segno della temperatura di un simile campione. (Vedi Esercizio 4.54.)

4.57 Per comprendere i grafici delle funzioni termodinamiche è utile interpretarli in termini di comportamento molecolare. Si consideri il grafico della dipendenza termica dell'energia libera standard delle tre fasi di una sostanza riportato nella Figura 4J.3. (a) Spiegate in termini di comportamento molecolare perché l'energia libera di ciascuna fase diminuisce con la temperatura. (b) Spiegate in termini di comportamento molecolare perché l'energia libera della fase vapore diminuisce più rapidamente con la temperatura rispetto a quella della fase solida o liquida.

4.58 Poiché le funzioni di stato dipendono solamente dallo stato del sistema, quando un sistema subisce una serie di processi che lo riportano indietro nello stato originario, si esegue un ciclo termodinamico e tutte le funzioni di stato riacquistano i valori iniziali. Le funzioni che dipendono dal percorso, invece, possono essere mutate. (a) Verificate che per la funzione di stato S la differenza è nulla per un processo nel quale 1,00 mol di molecole di gas ideale in un cilindro di 3,00 L a 302 K subiscono i tre passaggi seguenti: (I) raffreddamento a volume costante fino a $T = 75{,}6$ K; (II) riscaldamento a pressione costante fino a $T = 302$ K; (III) compressione a temperatura costante fino al volume finale $V = 3{,}00$ L. Calcolate ΔU e ΔS per l'intero ciclo. (b) Quali sono i valori di q e di w per l'intero ciclo? (c) Quali sono i valori di ΔS_{amb} e ΔS_{tot} per il ciclo? Se vi sono valori non nulli spiegatene il perché nonostante l'entropia sia una funzione di stato. (d) Il processo è spontaneo, non spontaneo o all'equilibrio?

4.59 Una tecnica alla quale si ricorre per venire a capo di reazioni termodinamicamente sfavorevoli consiste nell' «accoppiarle» ad altri processi che siano favoriti sotto il profilo termodinamico. Per esempio, la deidrogenazione del cicloesano a benzene e idrogeno gassoso non è spontanea. Dimostrate che, se è presente come accettore di idrogeno un'altra molecola, per esempio l'etene (che reagisce con l'idrogeno dando l'etano), il processo complessivo può divenire spontaneo.

4.60 Supponiamo di prelevare 200 J di energia sotto forma di calore da una sorgente calda a 400 °C, di farli passare per una turbina che li converta parzialmente in lavoro, liberando la parte residua come calore in un serbatoio freddo a 20 °C. Quale sarebbe la massima quantità di lavoro ottenibile dalla macchina se complessivamente operasse in modo spontaneo? Quale sarebbe il rendimento della macchina (lavoro fatto diviso calore fornito, espresso in percentuale)? Come si potrebbe aumentare il rendimento?

4.61 Uno scienziato ha proposto di produrre l'etanolo, combustibile liquido, mediante le due reazioni sotto formulate:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(l) \qquad \textbf{(A)}$$

$$C_2H_6(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(l) + H_2(g) \qquad \textbf{(B)}$$

La reazione B è preferita nel caso in cui sia spontanea, perché $C_2H_6(g)$ è una materia prima più economica di $C_2H_4(g)$. Presupponete condizioni standard e stabilite se l'una o l'altra reazione sia termodinamicamente spontanea.

4.62 Un carburante per razzi sarebbe inutile se la sua ossidazione non fosse spontanea. Anche se i razzi funzionano in condizioni ben lontane da quelle standard, la valutazione iniziale del potenziale di un carburante per razzi potrebbe dire se la sua ossidazione alle alte temperature raggiunte nel razzo abbia carattere spontaneo. Un chimico impegnato in questo settore ha preso in esame l'impiego del cloruro di alluminio in una reazione la cui equazione scheletro è

$$AlCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) + ClO(g)$$

Bilanciate l'equazione e poi utilizzate i seguenti dati (riferiti a 2000 K) per stabilire se valga la pena di indagare ulteriormente sul carburante: $\Delta G_f°(AlCl_3, g) = -467$ kJ·mol^{-1}, $\Delta G_f°(Al_2O_3, s) = -1034$ kJ·mol^{-1}, $\Delta G_f°(ClO, g) = +75$ kJ·mol^{-1}.

FOCUS 4 Esercizi integrati

4.63 I combustibili derivati dal petrolio creano gravi problemi di inquinamento, contribuiscono alle variazioni climatiche e sono destinati a esaurirsi. Per queste ragioni si ricercano combustibili alternativi (vedi Scheda 4D.1). Tre composti utilizzabili come combustibili che si potrebbero produrre per via biologica sono: il metano, CH_4, derivante dalla digestione anaerobica dei liquami; il dimetil etere, $H_3C—O—CH_3$, un gas ricavabile dal metanolo e dall'etanolo; l'etanolo, CH_3CH_2OH, un liquido ottenuto dalla fermentazione degli zuccheri.

(a) Disegnate la struttura di Lewis di ciascun composto.

(b) Utilizzate le entalpie di legame (e, per l'etanolo, l'entalpia di vaporizzazione) per calcolare l'entalpia di combustione di ciascun composto, assumendo che brucino per produrre CO_2 e H_2O gassosi. Spiegate le differenze.

(c) Utilizzate le entalpie di combustione dei composti organici riportate nell'Appendice 2A per confrontare come combustibili il metano e l'etanolo con l'ottano, il principale costituente della benzina, calcolando l'entalpia specifica (calore prodotto a grammo) di ciascun composto. Su tali basi, quale composto scegliereste come combustibile?

(d) Quale volume di metano gassoso a 10,00 atm e 298 K bisognerebbe bruciare a pressione costante per produrre la stessa quantità di calore rilasciata dalla combustione di 10,00 L di ottano (densità 0,70 g·mL^{-1})?

(e) Un problema dei combustibili contenenti carbonio è dato dalla formazione di diossido di carbonio nel corso della combustione; per questo motivo un aspetto da valutare nella scelta del combustibile potrebbe essere il calore per mole di CO_2 prodotta. Calcolate questa quantità per il meta-

no, l'etanolo e l'ottano. Quale processo libera più diossido di carbonio nell'ambiente, per ciascun kilojoule generato?

4.64 Gli air-bag dei veicoli proteggono i passeggeri sfruttando una reazione chimica che genera rapidamente gas. Tale reazione deve essere sia spontanea sia esplosivamente rapida. Una reazione comune per tale applicazione è la decomposizione dell'azide di sodio, NaN_3, in azoto gassoso e sodio metallico.

(a) Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la reazione utilizzando i coefficienti interi più piccoli.

(b) Stabilite il segno della variazione di entropia della reazione senza eseguire calcoli. Motivate le vostre conclusioni.

(c) Determinate il numero di ossidazione dell'azoto nello ione azide e nell'azoto gassoso. L'azoto si ossida o si riduce nella reazione?

(d) Utilizzate i dati dell'Appendice 2A e il fatto che per l'azide di sodio $S_m^\circ = 96{,}9\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, per calcolare ΔS° a 298 K per la decomposizione dell'azide si sodio.

(e) Utilizzate il risultato della parte (d) e il fatto che per l'azide di sodio $\Delta H_f^\circ = +21{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, per calcolare ΔH° e ΔG° a 298 K per la decomposizione dell'azide di sodio.

(f) La reazione è spontanea a 298 K e alla pressione costante di 1 bar?

(g) La reazione può diventare non spontanea (alla pressione costante di 1 bar) se muta la temperatura? In caso affermativo, la temperatura deve aumentare o diminuire?

INTERLUDIO

Energia libera e vita

L'esistenza di organismi viventi può sembrare, a prima vista, in contraddizione con la seconda legge della termodinamica. Ogni cellula di un essere vivente possiede un livello straordinario di organizzazione. Migliaia di composti diversi, ciascuno con una funzione specifica, si muovono in quella coreografia intricata che chiamiamo vita. Noi stessi siamo esempi di sistemi a entropia bassissima, nel senso che siamo altamente ordinati. Considerando anche l'ambiente siamo in grado di spiegare perché le molecole nel nostro corpo formano una struttura complessa e altamente organizzata, anziché trasformarsi in melma o gas.

Molte reazioni biologiche, come la costruzione di una proteina a partire dagli amminoacidi o la costruzione di una molecola di DNA, non sono spontanee e quindi occorre promuoverle sfruttando una sorgente di energia esterna. Questa proviene dalla luce solare e dalle sostanze chimiche degli alimenti che a loro volta avevano immagazzinato l'energia solare (Figura 1). La reazione esotermica che si verifica nel metabolismo dei cibi genera una gran quantità di entropia e se tale reazione si accoppiasse a una reazione biochimica non spontanea, la variazione *complessiva* di entropia potrebbe essere positiva e quindi il processo *complessivo* spontaneo. In altri termini, *una reazione che produce una gran quantità di entropia può spingere una reazione non spontanea a svolgersi*. In termini di energia libera, un processo biochimico può essere spinto in salita sul pendio dell'energia libera da un processo che va in discesa. La vita può essere paragonata all'effetto di un peso legato a un altro peso da una corda passante su una puleggia (Figura 2). Da solo il peso minore non riuscirebbe mai a innalzarsi, ma quando è collegato con il peso maggiore in caduta dall'altra parte della puleggia, esso può alzarsi.



Figura 1 Una prova della conversione di diossido di carbonio e acqua in zuccheri, un processo guidato dalla luce, è costituita dallo sviluppo di bollicine di ossigeno gassoso sulle foglie di piante come questa felce acquatica, *Microsorum pteropus* (Leroy Laverman).

L'idrolisi dell'adenosina trifosfato, ATP (**1**), ad adenosina difosfato, ADP (**2**), è la reazione più frequentemente utilizzata dagli organismi per accoppiare e promuovere le reazioni non spontanee. È questa idrolisi a costituire negli organismi viventi la reazione metabolica decisiva mediante la quale immagazzinare l'energia libera e adoperarla. Il valore di $\Delta G°$ per l'idrolisi di 1 mol ATP è circa -30 kJ. Per ripristinare l'ATP, processo che richiede $+30$ kJ, si devono congiungere una molecola di ADP e un gruppo fosfato accoppiando la reazione con un'altra caratterizzata da una variazione di energia libera più negativa di -30 kJ. È questa una delle ragioni per le quali non possiamo fare a meno di alimentarci. Ingerendo cibo contenente glucosio consumiamo un combustibile. Come tutti i combustibili, anch'esso tende a formare spontaneamente i prodotti di combustione. Se ci limitassimo a bruciare il glucosio in un recipiente aperto all'aria, ciò servirebbe solo a compiere il lavoro di respingere l'atmosfera, e libererebbe una grande quantità di calore. Invece all'interno del nostro organismo la «combustione» è rigorosamente controllata e avviene in modo raffinato. In tale reazione controllata il lavoro non espansivo che il processo può rendere si approssima a 2500 kJ per mole di molecole di glucosio: abbastanza da «ricaricare» circa 80 mol di molecole di ADP.

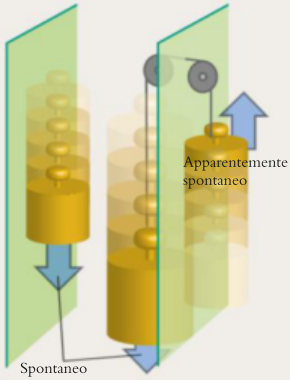
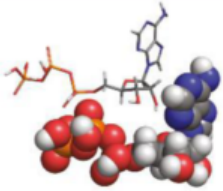
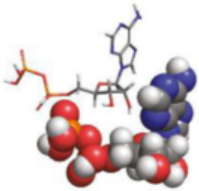


Figura 2 Un processo naturale può essere raffigurato come la caduta di un peso (a sinistra). Un peso che si sollevasse spontaneamente sarebbe considerato assai inconsueto, a meno che il processo non faccia parte di un processo complessivamente naturale (a destra). La caduta naturale di un peso più pesante provoca l'innalzamento, di per sé «innaturale», di un peso più leggero.

Quando gli organismi viventi muoiono, cessano di ingerire l'energia solare di seconda mano immagazzinata nelle molecole dei carboidrati, delle proteine e dei grassi; a quel punto diviene predominante il verso naturale della trasformazione, e le loro complesse molecole incominciano a decomporsi. Gli organismi viventi sono impegnati in una incessante battaglia per generare entropia sufficiente nel proprio ambiente, onde continuare a costruire e a mantenere la loro complessa struttura. Non appena cessano di combattere, smettono anche di generare entropia all'esterno e il loro corpo si degrada in quella melma e in quel gas che per tutta la durata della nostra vita ci sforziamo di non diventare.



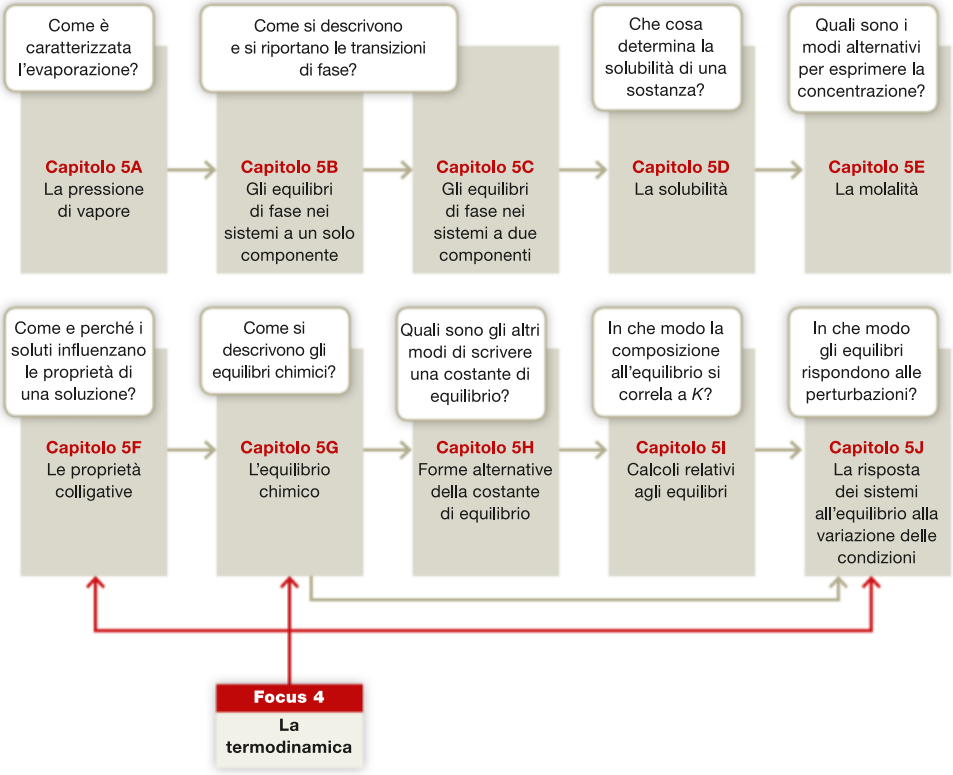
1 Adenosina trifosfato, ATP



2 Adenosina difosfato, ADP

FOCUS 5

L'equilibrio



Uno degli aspetti più importanti della chimica è la tendenza delle reazioni a raggiungere l'equilibrio. Gli equilibri che si incontrano in chimica sono equilibri dinamici, il che significa che i processi diretto e inverso continuano ad avvenire, ma alla stessa velocità, per cui non vi è alcun cambiamento netto. Gli equilibri rappresentano quindi delle condizioni «vive», in grado di reagire, e non stati «morti» ed esauriti.

Gli equilibri discussi in questo Focus sono sia di tipo fisico (come quelli tra stati fisici diversi) sia di tipo chimico (come quelli nelle reazioni chimiche). Il Capitolo 5A introduce un tipo molto semplice di equilibrio fisico, quello tra un liquido e il suo vapore. Il Capitolo 5B generalizza la trattazione, introducendo i diagrammi di fase, che riassumono le condizioni in cui ciascuna fase di una sostanza rappresenta la forma più stabile, e gli equilibri tra le diverse fasi. Dato che le condizioni di equilibrio possono essere spiegate in modi diversi, presentiamo in parallelo sia il punto di vista cinetico, sia quello termodinamico. Il Capitolo 5C

prende in considerazione gli equilibri fisici nei miscugli di due componenti, e introduce la legge di Raoult e alcuni aspetti pratici relativi alla distillazione.

Gli aspetti termodinamici degli equilibri di solubilità sono trattati nel Capitolo 5D.

Il Capitolo 5E definisce la «molalità» e la sua relazione con la molarità e con altre misure di concentrazione. Il Capitolo 5F tratta le «proprietà colligative», proprietà di una soluzione che dipendono dalla quantità di soluto ma non dalla sua identità, come l'osmosi.

Il Capitolo 5G sposta l'attenzione sugli equilibri chimici, introduce il concetto di «costante di equilibrio» e mostra da dove essa scaturisca, alternando le interpretazioni cinetica e termodinamica. La costante di equilibrio può essere espressa in diversi modi, come illustrato nel Capitolo 5H; il Capitolo 5I dimostra poi la sua importanza cruciale, ai fini di descrivere la composizione di una miscela di reazione all'equilibrio.

Infine, il Capitolo 5J descrive la dipendenza della costante di equilibrio dalle condizioni di reazione (anche in questo caso, proponendo sia l'interpretazione cinetica sia quella termodinamica) e mostra in che modo tale costante sia la chiave per controllare le reazioni e massimizzarne la resa.

CAPITOLO **5A**

La pressione di vapore

Come è caratterizzata l'evaporazione?

Come si descrivono e si riportano le transizioni di fase?

Capitolo 5A La pressione di vapore → **Capitolo 5B** Gli equilibri di fase nei sistemi a un solo componente

Una stessa sostanza può presentarsi in diversi stati di aggregazione o forme fisiche e quindi esistere in più *fasi*. Le fasi di una sostanza comprendono le sue forme solida, liquida e gassosa; possono anche includere diverse forme solide: per esempio grafite e diamante per il carbonio. In un caso, quello dell'elio, sono note due fasi liquide della medesima sostanza. La trasformazione di una sostanza da uno stato di aggregazione a un altro, come la fusione del ghiaccio, la vaporizzazione dell'acqua o la trasformazione della grafite in diamante, è detta **transizione di stato** (o **transizione di fase**)[1].

5A.1 L'origine della pressione di vapore

Basta un semplice esperimento a mostrare che in un recipiente chiuso le fasi liquida e di vapore di una sostanza raggiungono un equilibrio l'una con l'altra. Costruiamo innanzitutto un barometro a mercurio, dentro il cui tubo il mercurio si dispone a un'altezza proporzionale alla pressione atmosferica esterna, circa 76 cm a livello del mare. Lo spazio sovrastante il mercurio è pressoché vuoto (la traccia di vapore di mercurio è talmente minuscola da potersi ignorare). Supponiamo, ora, di collegare un bulbo contenente una goccia d'acqua allo spazio sovrastante il mercurio. Essa evapora immediatamente, e il vapore riempie lo spazio, esercitando una pressione che fa abbassare di qualche millimetro la superficie del mercurio. La pressione esercitata dal vapore, misurata dalla caduta della colonna di mercurio, dipende dalla quantità di acqua aggiunta. Tuttavia, supponiamo di introdurre sufficiente acqua da far sì che sulla superficie del mercurio rimanga un po' di acqua liquida. In questo caso la pressione del vapore raggiunge un certo valore e rimane costante, indipendentemente dalla quantità di acqua liquida presente (Figura 5A.1). Se ne conclude che *a una determinata temperatura, fintantoché rimane presente il liquido, il vapore esercita una pressione caratteristica, a prescindere dalla quantità di acqua liquida presente.* Per esempio, a 20 °C, il mercurio si abbassa di 18 mm, perciò la pressione esercitata dal vapor d'acqua vale 18 Torr. La pressione del vapor d'acqua è la stessa, che sia presente 0,1 mL di acqua liquida oppure 1 mL. Questa pressione caratteristica è la **pressione di vapore** (detta anche la pressione di vapor saturo) del liquido alla temperatura sperimentale (Tabella 5A.1).

I liquidi che a temperatura ordinaria presentano pressione di vapore elevata sono detti **volatili**. È volatile il metanolo (pressione di vapore 98 Torr a 20 °C), non lo è il mercurio (pressione di vapore 1,4 mTorr a 20 °C). Anche i solidi esercitano una pressione di vapore, ma i valori sono solitamente molto inferiori a quelli tipici dei liquidi perché le molecole sono trattenute molto più saldamente in un solido che in un liquido. Per esempio, persino a 1000 K la

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Il processo di evaporazione è uno dei più importanti tipi di transizione di stato perché fornisce informazioni sulle forze intermolecolari e viene sfruttato per separare le sostanze.

Che cosa dobbiamo già sapere? In questo capitolo le spiegazioni seguono due tipi di approccio: potete adottare quello che meglio si adatta alla sequenza degli argomenti seguita nel vostro corso di chimica. Per l'interpretazione cinetica, dovete aver chiaro il concetto di processo attivato (Capitolo 7D); per quella termodinamica, dovete sapere come si impiega l'energia libera di Gibbs per descrivere un equilibrio (Capitolo 4J). Inoltre, dovete già conoscere le forze intermolecolari (Capitolo 3F).

1. Propriamente, però, i due termini non si equivalgono; infatti, il concetto di fase è più restrittivo di quello di stato fisico o di aggregazione, perché implica, oltre che l'uniformità, anche la superficie delimitante. [N.d.T.]

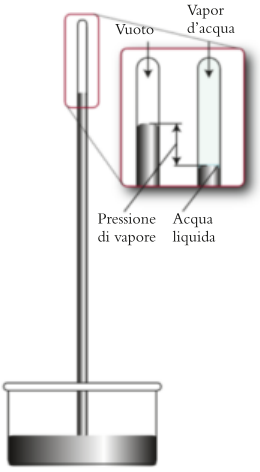


Figura 5A.1 L'apparecchiatura raffigurata è un barometro a mercurio. Nell'inserto la colonna di sinistra mostra il vuoto che sovrasta il mercurio. In quella di destra si vede l'effetto che ha l'aggiunta di una piccola quantità di acqua. All'equilibrio parte dell'acqua è evaporata e la pressione di vapore dell'acqua esercitata sul mercurio ha fatto abbassare il livello della colonnina di mercurio. La pressione di vapore rimane la stessa, quale che sia la quantità di acqua presente sulla colonna.

Tabella 5A.1
Valori della pressione di vapore a 25 °C

Sostanza	Pressione di vapore *P*/Torr
Acqua[a]	23,8
Benzene	94,6
Etanolo	58,9
Mercurio	0,0017
Metanolo	122,7
Toluene	29,1

[a] Per i valori a temperature differenti vedi Tabella 5A.2.

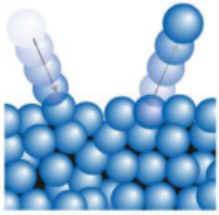


Figura 5A.2 Quando un liquido e il suo vapore si trovano in equilibrio dinamico dentro un recipiente, la velocità di condensazione è uguale a quella di evaporazione.

pressione di vapore del ferro è solo di 7×10^{-17} Torr, che è troppo poco per sostenere anche solo una colonna di mercurio dell'altezza di un atomo. Ciononostante, alcuni solidi dall'odore pungente, come il mentolo e lo iodio, sublimano (passano direttamente allo stato di vapore), e possono essere individuati dal loro odore. La pressione di vapore dello iodio, per esempio, è di 0,305 Torr a 25 °C.

L'equilibrio tra le fasi condensate e il vapore può essere descritto secondo due approcci: o dal punto di vista della cinetica, o da quello della termodinamica.

COME SI SPIEGA?

...utilizzando la cinetica

L'interpretazione cinetica dell'equilibrio è basata su un confronto tra due velocità in competizione tra loro: in questo caso, tra le velocità di evaporazione e di condensazione. Quando le molecole lasciano la superficie del liquido per mezzo dell'evaporazione, si forma il vapore. Tuttavia, a mano a mano che il numero delle molecole di vapore aumenta, un maggior numero di esse è disponibile per condensare, e cioè colpire la superficie del liquido, aderire a essa e diventare nuovamente parte del liquido. Alla fine, il tasso di molecole che ritornano nel liquido è uguale al tasso di molecole che ne sfuggono (Figura 5A.2). Il vapore ora sta condensando alla stessa velocità a cui il liquido sta evaporando e quindi l'equilibrio è *dinamico*, nel senso che avvengono entrambi i processi, diretto e inverso, e ora le loro velocità sono uguali. L'**equilibrio dinamico** tra acqua liquida e vapor d'acqua si denota

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

Ogni qual volta vedremo il simbolo $\rightleftharpoons$ sapremo che le specie rappresentate ai due membri si trovano in equilibrio dinamico tra loro. Con questo quadro in mente possiamo ora definire la **pressione di vapore** di un liquido (o di un solido) come la pressione esercitata dal suo vapore quando vapore e liquido (o solido) si trovano in equilibrio dinamico reciproco.

...utilizzando la termodinamica

Nell'*interpretazione termodinamica* dell'equilibrio, le fasi condensate e il vapore sono in equilibrio, denotato

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

quando è nulla la variazione di energia libera di Gibbs associata al processo di transizione di stato, cioè $\Delta G = 0$. In breve, all'equilibrio non è spontaneo né il processo diretto, né quello inverso. La **pressione di vapore** di un liquido (o di un solido) è la pressione esercitata dal suo vapore quando il vapore e il liquido (o il solido) sono in equilibrio l'uno con l'altro.

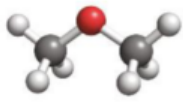
La pressione di vapore di una sostanza è la pressione esercitata dal suo vapore quando si trova in equilibrio dinamico con la fase condensata. All'equilibrio, la velocità di evaporazione è uguale alla velocità di condensazione e non è spontanea né l'evaporazione né la condensazione.

5A.2 Volatilità e forze intermolecolari

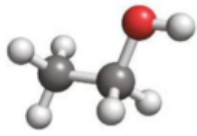
Possiamo attenderci che la pressione di vapore sia elevata quando le molecole del liquido sono trattenute da forze intermolecolari deboli e, viceversa, sia bassa quando avviene il contrario. È perciò da prevedere che i composti capaci di legami a idrogeno (che sono più forti delle altre interazioni intermolecolari) sia-

no meno volatili dei composti molecolari aventi massa molare comparabile ma che non sono non in grado di formare legami a idrogeno.

Si può osservare con chiarezza l'effetto dei legami a idrogeno confrontando il dimetil etere (**1**) e l'etanolo (**2**), entrambi aventi formula molecolare C_2H_6O. Avendo i due composti lo stesso numero di elettroni si può pensare che manifestino interazioni di London simili e, perciò, pressione di vapore comparabile. Tuttavia, la molecola dell'etanolo ha un gruppo —OH e può instaurare un legame a idrogeno con un'altra, mentre le molecole dell'etere non possono costituire tra loro legami a idrogeno in quanto gli atomi di idrogeno sono tutti legati ad atomi di carbonio e il legame C—H non è molto polare. La pressione di vapore dell'etanolo a 295 K è 6,6 kPa, mentre quella del dimetil etere è 538 kPa. Grazie a questa differenza, a temperatura ambiente l'etanolo è liquido, mentre l'etere dimetilico è un gas.



1 Dimetil etere, C_2H_6O



2 Etanolo, C_2H_6O

Riflessione Per quale ragione la pressione di vapore del mercurio è così bassa a temperatura ambiente?

Autoesame 5A.1A Vi aspettate che abbia pressione di vapore più alta a temperatura ambiente il tetrabromometano, CBr_4, o il tetraclorometano, CCl_4? Spiegatene la ragione.

[*Risposta*: CCl_4; forze di London più deboli]

Autoesame 5A.1B Vi aspettate che a 25 °C abbia pressione di vapore più alta CH_3CHO o $CH_3CH_2CH_3$?

La pressione di vapore di un liquido a una data temperatura sarà verosimilmente bassa, se le forze agenti tra le sue molecole sono considerevoli.

5A.3 La variazione della pressione di vapore con la temperatura

La pressione di vapore di un liquido dipende dalla maggiore o minore facilità con la quale le molecole riescono a eludere le forze che le trattengono unite. A temperature più elevate è disponibile maggiore energia per vincere queste attrazioni, e ciò autorizza a ritenere che con l'aumento della temperatura la pressione di vapore del liquido debba aumentare. La Tabella 5A.2 mostra la dipendenza della pressione di vapore dell'acqua dalla temperatura, e la Figura 5A.3 come variano le pressioni di vapore di alcuni altri liquidi con la temperatura.

Tabella 5A.2
La pressione di vapore dell'acqua

Temperatura /°C	Pressione di vapore *P*/Torr
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31,83
37[a]	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

[a] Temperatura corporea.

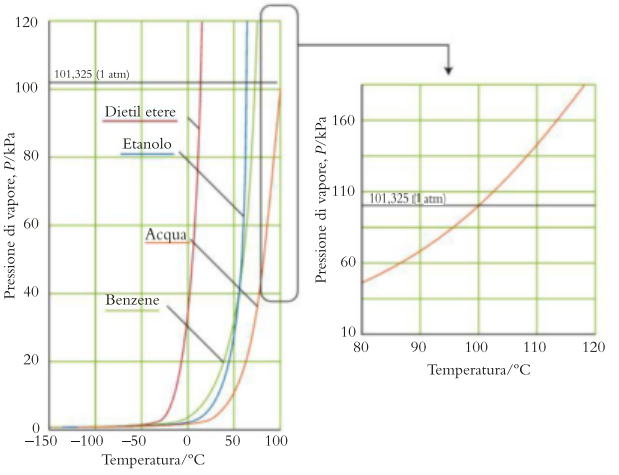


Figura 5A.3 Come illustrato per il dietil etere (in rosso), per l'etanolo (in blu), per il benzene (in verde) e per l'acqua (in arancione), la pressione di vapore aumenta rapidamente con la temperatura. Il punto di ebollizione normale è la temperatura alla quale la pressione di vapore è 1 atm (101,325 kPa). Si noti come la curva dell'etanolo, al quale spetta un'entalpia di vaporizzazione superiore a quella del benzene, si elevi più ripidamente di quella del benzene, come vuole l'equazione di Clausius-Clapeyron (Equazione 1). Il diagramma sulla destra illustra in maggior dettaglio la pressione di vapore dell'acqua in prossimità del punto normale di ebollizione.

Per formulare l'espressione della dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura è possibile impiegare le relazioni cinetiche che verranno trattate nel Focus 7 *oppure* quelle termodinamiche viste nel Focus 4.

COME SI FA?

...utilizzando la cinetica?

La fuga di una molecola dal liquido è un processo attivato, nel significato decritto nel Capitolo 7D in relazione alla dipendenza delle velocità di reazione dalla temperatura. Come quella dipendenza, anche la velocità di fuga dipende dalla temperatura assoluta secondo l'equazione di Arrhenius:

$$\text{velocità di fuga} = Ae^{-E_a/RT}$$

dove E_a è l'energia (molare) necessaria per rimuovere le molecole dal liquido con passaggio a vapore e A è una costante. Ponendo $E_a = \Delta H_{vap}^\circ$, l'entalpia standard di vaporizzazione, si introduce solo un piccolo errore.

La velocità con cui le molecole ritornano nel liquido è proporzionale alla velocità con cui ne colpiscono la superficie, che a sua volta è proporzionale alla pressione, P, del vapore:

$$\text{velocità di ritorno} = BP$$

dove B è un'altra costante. All'equilibrio, le velocità di fuga e di ritorno sono uguali e P è la pressione di vapore. Pertanto,

$$BP = Ae^{-\Delta H_{vap}^\circ/RT}$$

Se P_1 è la pressione di vapore alla temperatura T_1 e P_2 è il suo valore a T_2, ne segue che:

$$\frac{BP_2}{BP_1} = \frac{Ae^{-\Delta H_{vap}^\circ/RT_2}}{Ae^{-\Delta H_{vap}^\circ/RT_1}}$$

Dopo aver semplificato le B evidenziate in blu nel membro di sinistra e le A in blu nel membro di destra, si ha:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\Delta H_{vap}^\circ/RT_2}}{e^{-\Delta H_{vap}^\circ/RT_1}}$$

applicando $e^x/e^y = e^{x-y}$

$$\cong e^{-(\Delta H_{vap}^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

da cui, passando ai logaritmi e sfruttando la relazione $\ln e^x = x$, si ottiene:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

...utilizzando la termodinamica?

Per un gas ideale alla pressione P

$$G_m(g, P) = G_m^\circ(g) + RT\ln(P/P^\circ)$$

dove P° è la pressione standard (1 bar), e G_m° è l'energia libera standard molare del gas (il suo valore a 1 bar), **Figura 5A.4**. L'energia libera di un liquido è pressoché indipendente dalla pressione, per cui $G_m(l,P) = G_m^\circ(l)$. L'energia libera di vaporizzazione è $\Delta G_{vap} = G_m(g) - G_m^\circ(l)$. Ne deriva che l'energia libera di vaporizzazione, quando un liquido evapora alla pressione P, è:

$$\begin{aligned}\Delta G_{vap} &= \overbrace{G_m(g, P)}^{G_m^\circ(g) + RT\ln(P/P^\circ)} - \overbrace{G_m(l, P)}^{G_m^\circ(l)} \\ &= \{G_m^\circ(g) + RT\ln(P/P^\circ)\} - G_m^\circ(l)\end{aligned}$$

Pertanto,

$$\begin{aligned}\Delta G_{vap} &= \overbrace{G_m^\circ(g) - G_m^\circ(l)}^{\Delta G_{vap}^\circ} + RT\ln(P/P^\circ) \\ &= \Delta G_{vap}^\circ + RT\ln(P/P^\circ)\end{aligned}$$

All'equilibrio, P è la pressione di vapore e $\Delta G_{vap} = 0$, da cui

$$0 = \Delta G_{vap}^\circ + RT\ln(P/P^\circ)$$

Ne deriva che

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta G_{vap}^\circ}{RT}$$

Ora scriviamo $\Delta G_{vap}^\circ = \Delta H_{vap}^\circ - T\Delta S_{vap}^\circ$, che ci dà

$$\begin{aligned}\ln(P/P^\circ) &= -\frac{\Delta G_{vap}^\circ}{RT} = -\left(\frac{\Delta H_{vap}^\circ - T\Delta S_{vap}^\circ}{RT}\right) \\ &= -\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}\end{aligned}$$

Ne segue che le pressioni di vapore P_1 e P_2 alle due temperature T_1 e T_2 sono correlate da

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right) - \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right) &= \overbrace{\left(-\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}\right)}^{\ln(P_2/P^\circ)} \\ &\quad - \overbrace{\left(-\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}\right)}^{\ln(P_1/P^\circ)} \\ &= -\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\end{aligned}$$

(I termini in blu si elidono.) Infine, sfruttiamo la relazione $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$ per scrivere il membro a sinistra di questa espressione nella forma $\ln(P_2/P^\circ) - \ln(P_1/P^\circ) = \ln(P_2/P_1)$, e otteniamo così

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

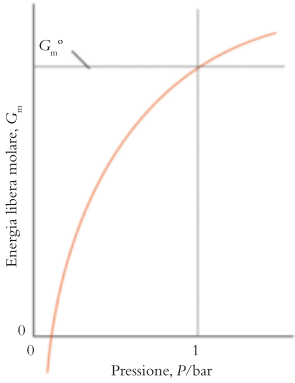


Figura 5A.4 La variazione dell'energia libera molare di un gas ideale con la pressione. L'energia libera ha il suo valore standard quando la pressione del gas è 1 bar. Il valore dell'energia libera tende a meno infinito al tendere a zero della pressione.

Il risultato di questi calcoli, eseguiti con l'uno o con l'altro approccio, è l'**equazione di Clausius-Clapeyron**, che esprime la pressione di vapore di un liquido a due diverse temperature:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \textbf{(1)}$$

Che cosa ci dice questa equazione? Quando $T_2 > T_1$, il termine tra parentesi è negativo. Allora, dato che sulla destra compare un segno meno e che l'entalpia di vaporizzazione è positiva, il membro a destra dell'equazione è positivo. Di conseguenza, anche $\ln(P_1/P_2)$ deve essere positivo, per cui si può concludere che P_2 è maggiore di P_1. In altre parole, l'equazione dice che la pressione di vapore aumenta con l'aumentare della temperatura. Poiché $\Delta H_{vap}°$ compare al numeratore, l'aumento è maggiore per le sostanze che hanno entalpia di vaporizzazione elevata (forti interazioni molecolari).

Una formulazione più semplice dell'Equazione 1, che viene comunemente impiegata per mostrare la dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura, può essere ricavata scrivendo innanzitutto $\ln(P_2/P_1) = \ln P_2 - \ln P_1$, e poi eliminando il pedice $_2$; l'equazione assume allora la forma:

$$\ln P = \overbrace{\ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}°}{RT_1}}^{A} - \overbrace{\frac{\Delta H_{vap}°}{RT}}^{B/T}$$

Questa espressione ha la forma generale:

$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$

dove A e B sono costanti che dipendono dalla natura della sostanza. Ne consegue che, per una data sostanza, il grafico di $\ln P$ in funzione di $1/T$ dovrebbe essere una retta di pendenza $B = \Delta H_{vap}°/R$ (Figura 5A.5).

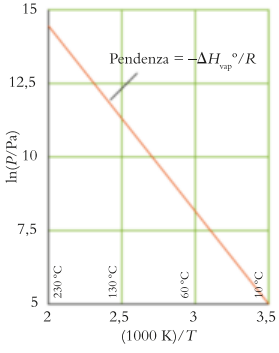


Figura 5A.5 Il grafico del logaritmo della pressione di vapore ($\ln P$) in funzione del reciproco della temperatura ($1/T$) è una retta con pendenza negativa proporzionale all'entalpia di evaporazione della fase liquida.

ESEMPIO 5A.1 **Stimare la pressione di vapore di un liquido, dato il suo valore a una temperatura differente**

Il tetraclorometano, CCl_4, una sostanza oggi riconosciuta come cancerogena, era un tempo impiegato come solvente per i lavaggi a secco, ed è un liquido volatile ancora utilizzato nella produzione di fluidi refrigeranti. L'entalpia di vaporizzazione di CCl_4 è 33,05 kJ·mol^{-1} e la sua pressione di vapore a 57,8 °C è 405 Torr. Qual è la pressione di vapore del tetraclorometano a 25,0 °C?

PREVISIONE Dato che la pressione di vapore aumenta con la temperatura poiché le molecole dispongono di più energia per liberarsi dalla loro vicine, possiamo prevedere che la pressione di CCl_4 sia più bassa a 25,0 °C rispetto a 57,8 °C e quindi sia minore di 405 Torr.

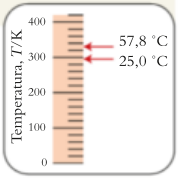
STRATEGIA Si sostituiscono le temperature e l'entalpia di vaporizzazione nell'equazione di Clausius-Clapeyron per trovare il rapporto tra le pressioni di vapore. Quindi si sostituisce la pressione di vapore nota e si risolve per quella desiderata. La pressione di vapore P_1 è associata alla temperatura T_1.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che $\Delta H_{vap}°$ e $\Delta S_{vap}°$ siano costanti nell'intervallo di temperature di interesse e che il vapore si comporti come un gas ideale (in modo da poter applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron).

RISOLUZIONE Si noti che $\Delta H_{vap}° = 33{,}05$ kJ·mol^{-1} corrisponde a $3{,}305 \times 10^4$ J·mol^{-1}.

Si convertono le temperature in kelvin,

$$T_1 = 57{,}8 + 273{,}15\ \text{K} = 331{,}0\ \text{K}$$
$$T_2 = 25{,}0 + 273{,}15\ \text{K} = 298{,}2\ \text{K}$$

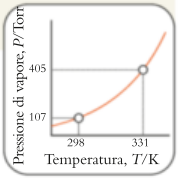


Dall'Equazione 1, $\ln(P_1/P_2) = (\Delta H_{vap}°/R)(1/T_1 - 1/T_2)$,

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{3{,}305 \times 10^4\ \text{J·mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}\left(\frac{1}{331{,}0\ \text{K}} - \frac{1}{298{,}2\ \text{K}}\right)$$
$$= \frac{3{,}305 \times 10^4}{8{,}3145}\left(\frac{1}{331{,}0} - \frac{1}{298{,}2}\right) = -1{,}33\ldots$$

Si risolve per P_2 (la pressione corrispondente alla temperatura T_2) passando all'esponenziale (e^x) di entrambi i lati e ponendo $P_1 = 405$ Torr.

$$P_2 = \overbrace{(405\ \text{Torr})}^{P_1} \times e^{-1{,}33\ldots}$$
$$= 107\ \text{Torr}$$



CONCLUSIONE Come previsto, a 25,0 °C la pressione di vapore, 107 Torr, è minore rispetto che a 57,8 °C (405 Torr).

È utile sapere che... le funzioni esponenziali sono molto sensibili agli errori di arrotondamento, perciò è importante svolgere i calcoli numerici tutti insieme. Un errore comune è quello di dimenticarsi di esprimere l'entalpia di vaporizzazione in joule (e non in kilojoule) per mole; tenendo traccia delle unità di misura riuscirete a evitare questo errore.

Autoesame 5A.2A La pressione di vapore dell'acqua a 25 °C è 23,76 Torr e la sua entalpia di vaporizzazione standard a quella temperatura è 44,0 kJ·mol^{-1}. Stimate la pressione di vapore a 35 °C.

[*Risposta*: 42 Torr]

Autoesame 5A.2B La pressione di vapore dell'acqua a 25 °C è 94,6 Torr e la sua entalpia di vaporizzazione standard è 30,8 kJ·mol^{-1}. Stimate la pressione di vapore a 35 °C.

Esercizi correlati 5A.5, 5A.6

La pressione di vapore di un liquido aumenta con l'aumentare della temperatura. L'equazione di Clausius-Clapeyron esprime la dipendenza quantitativa della pressione di vapore di un liquido dalla temperatura.

5A.4 L'ebollizione

Consideriamo ora quello che avviene quando si riscalda il liquido in un recipiente aperto all'atmosfera, per esempio l'acqua in una pentola. Quando la temperatura arriva al punto in cui la pressione di vapore uguaglia la pressione atmosferica (per esempio, a 100 °C nel caso dell'acqua, con una pressione esterna di 1 atm), anziché limitarsi alla superficie, la vaporizzazione coinvolge *l'intera massa* del liquido, e il liquido bolle. Alla temperatura di ebollizione il vapore formato può spingere indietro l'atmosfera per farsi spazio e nel liquido si formano bolle che risalgono rapidamente alla superficie. Il **punto di ebollizione normale**, T_b, di un liquido è la temperatura alla quale il liquido bolle quando la pressione atmosferica è di 1 atm. Per trovare il punto di ebollizione dei composti di Figura 5A.3 si traccia una retta orizzontale in $P = 1$ atm (101,325 kPa) e si notano le temperature alle quali essa interseca le curve.

Riflessione Un liquido può bollire in un contenitore chiuso?

Quando la pressione è maggiore di 1 atm l'ebollizione ha luogo a temperatura maggiore del punto di ebollizione normale, cosa che avviene nella pentola a pressione. In questo caso, per elevare la pressione di vapore del liquido al valore della pressione esterna occorrerà una temperatura più alta. Per contro, l'ebollizione ha luogo a temperatura più bassa se la pressione è minore di 1 atm, perché ora la pressione di vapore uguaglia la pressione esterna a temperatura inferiore. In cima al Monte Everest, dove la pressione è di circa 253 Torr, l'acqua bolle ad appena 70 °C.

Quanto più la pressione di vapore è bassa, tanto più elevato è il punto di ebollizione, quindi un punto di ebollizione elevato è indizio di intense forze intermolecolari.

ESEMPIO 5A.2 **Il calcolo del punto di ebollizione di un liquido**

L'etanolo impiegato come carburante viene prodotto a partire dal granoturco e dagli scarti dell'agricoltura. Gli addetti agli stabilimenti di produzione dell'etanolo devono sapere a quale temperatura esso bolle a diverse pressioni. La pressione di vapore dell'etanolo a 34,9 °C è di 13,3 kPa. Sulla base dei dati della Tabella 4C.1 calcolate il punto di ebollizione normale dell'etanolo a 2,00 atm.

PREVISIONE La Tabella 4C.1 mostra che il punto di ebollizione normale dell'etanolo è 351,5 K (78,4 °C). Se la pressione è maggiore, le molecole di etanolo devono raggiungere una temperatura più elevata per potersi svincolare e bollire, per cui ci si deve attendere una temperatura di ebollizione maggiore di 351,5 K.

STRATEGIA Si applica l'equazione di Clausius-Clapeyron per trovare la temperatura alla quale la pressione di vapore ha raggiunto 2,00 atm (203 kPa).

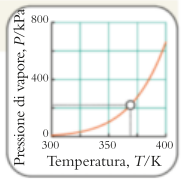
Quali ipotesi dovete fare? Si assume che $\Delta H_{vap}°$ e $\Delta S_{vap}°$ siano costanti nell'intervallo di temperature di interesse, che il punto di ebollizione a 1 bar sia approssimativamente lo stesso che a 1 atm, e che il vapore si comporti come un gas ideale (in modo da poter applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron).

RISOLUZIONE Dalla Tabella 4C.1, $\Delta H_{vap}° = 43{,}5\ \text{kJ·mol}^{-1} = 4{,}35 \times 10^4\ \text{J·mol}^{-1}$.

Si converte la temperatura in kelvin e la si pone uguale a T_2.

$$T_2 = 34{,}9 + 273{,}15\ \text{K} = 308{,}0\ \text{K}$$

Si trasforma l'equazione di Clausius-Clapeyron in $1/T_1 = 1/T_2 + (R/\Delta H_{vap}°)\ \ln(P_2/P_1)$ e si sostituiscono i dati con $P_1 = 203$ kPa e $P_2 = 13{,}3$ kPa.



$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{308{,}0\ \text{K}} + \frac{\overbrace{8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}^{R}}{\underbrace{4{,}35 \times 10^4\ \text{J·mol}^{-1}}_{\Delta H_{vap}°}} \ln\frac{13{,}3\ \text{kPa}}{203\ \text{kPa}}$$

$$= \frac{1}{308{,}0\ \text{K}} + \frac{8{,}3145}{4{,}35 \times 10^4\ \text{K}} \ln\frac{13{,}3}{203}$$

$$= \frac{1}{308{,}0\ \text{K}} - \frac{1}{1919{,}62\ldots\ \text{K}} = \frac{1}{367\ \text{K}}$$

Si calcola il reciproco del risultato per ottenere T_1.

$$T_1 = 367\ \text{K}$$

CONCLUSIONE Il punto di ebollizione calcolato corrisponde a 94 °C (maggiore del punto di ebollizione normale di 78,4 °C, come previsto).

Autoesame 5A.3A La pressione di vapore dell'acetone, C_3H_6O, a 7,7 °C è 13,3 kPa; la sua entalpia di vaporizzazione è 29,1 kJ·mol^{-1}. Calcolate il punto di ebollizione normale dell'acetone.

[*Risposta*: 62,3 °C (effettivo: 56,2 °C)]

Autoesame 5A.3B La pressione di vapore del metanolo, CH_3OH a 49,9 °C è 400 Torr, la sua entalpia di vaporizzazione 35,3 kJ·mol^{-1}. Calcolate il punto di ebollizione normale del metanolo.

Esercizi correlati 5A.7, 5A.8

L'ebollizione ha luogo quando la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (atmosferica). Forze intermolecolari intense si traducono di solito in punti di ebollizione elevati.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Vi è stato presentato il concetto di pressione di vapore e avete imparato che quanto più sono intense le forze intermolecolari in una sostanza, tanto minore è la sua pressione di vapore. Avete visto come prevedere l'effetto della temperatura sulla pressione di vapore e come interpretare i punti di ebollizione.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Spiegare il significato di equilibrio dinamico (Paragrafo 5A.2).
- ☐ **2.** Applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron al calcolo della pressione di vapore di un liquido (Esempio 5A.1).
- ☐ **3.** Stimare il punto di ebollizione di un liquido dai dati di pressione di vapore (Esempio 5A.2).

CAPITOLO 5A Esercizi

5A.1 Quale sostanza vi attendete che abbia la pressione di vapore maggiore a temperatura ambiente: l'ammoniaca (NH_3), o la fosfina (PH_3)? Perché?

5A.2 Quale sostanza vi attendete che abbia la pressione di vapore maggiore a temperatura ambiente: l'ottano (C_8H_{18}), o il butano (C_4H_{10})? Perché?

5A.3 Sulla base della curva della pressione di vapore nella Figura 5A.3 individuate il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica di (a) 60 kPa; (b) 160 kPa.

5A.4 Sulla base della curva della pressione di vapore nella Figura 5A.3 individuate il punto di ebollizione del benzene alla pressione atmosferica di (a) 50 kPa; (b) 80 kPa.

5A.5 Impiegate i dati della Tabella 4C.1 per calcolare la pressione di vapore del metanolo a 25,0 °C.

5A.6 Impiegate i dati della Tabella 4C.1 per calcolare la pressione di vapore del mercurio a 275 K.

5A.7 La pressione di vapore del tricloruro di boro a −28 °C è 17,0 kPa e la sua entalpia di vaporizzazione è 23,77 $kJ \cdot mol^{-1}$. Qual è il punto di ebollizione normale del tricloruro di boro?

5A.8 La pressione di vapore del dimetil etere a −58 °C è 18,1 kPa e la sua entalpia di vaporizzazione è 21,51 $kJ \cdot mol^{-1}$. Qual è il punto di ebollizione normale del dimetil etere?

5A.9 L'arsina, AsH_3, è un composto altamente tossico utilizzato dall'industria elettronica per produrre semiconduttori. A −111,95 °C la sua pressione di vapore è 35 Torr, mentre a −83,6 °C è 253 Torr. In base a questi dati calcolate (a) l'entalpia standard di vaporizzazione; (b) l'entropia standard di vaporizzazione; (c) l'energia libera standard di vaporizzazione; (d) il punto di ebollizione normale dell'arsina.

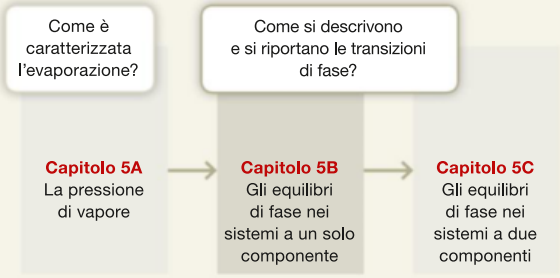
5A.10 La pressione di vapore del diossido di cloro, ClO_2, a −22,75 °C è di 155 Torr, per salire a 485 Torr a 0,00 °C. In base a questi dati calcolate (a) l'entalpia standard di vaporizzazione; (b) l'entropia standard di vaporizzazione; (c) l'energia libera standard di vaporizzazione; (d) il punto di ebollizione normale di ClO_2.

5A.11 Il punto di ebollizione normale dello iodometano, CH_3I, è 42,43 °C, la sua pressione di vapore a 0,00 °C è 140 Torr. Calcolate (a) l'entalpia standard di vaporizzazione dello iodometano; (b) l'entropia standard di vaporizzazione dello iodometano; (c) la pressione di vapore dello iodometano a 25,0 °C.

5A.12 Il punto di ebollizione normale dell'acetato di etile, $CH_3COOC_2H_5$, impiegato per rimuovere lo smalto per unghie, è 77,1 °C, la sua pressione di vapore a 16,2 °C è 10,0 kPa. Calcolate (a) l'entalpia standard di vaporizzazione dell'acetato di etile; (b) l'entropia standard di vaporizzazione dell'acetato di etile; (c) la pressione di vapore dell'acetato di etile a 30,0 °C.

CAPITOLO **5B**

Gli equilibri di fase nei sistemi a un solo componente



L'evaporazione è un importante tipo di transizione di fase (Capitolo 5A); un altro tipo è il congelamento. Un liquido solidifica quando le sue molecole hanno energia talmente bassa da non riuscire più a sottrarsi all'attrazione delle loro vicine. Allo stato solido, esse vibrano intorno a posizioni medie, ma raramente mutano di posizione. La **temperatura di congelamento**, alla quale le fasi solida e liquida si trovano in equilibrio dinamico, varia solo leggermente con il mutare della pressione, e il **punto di congelamento normale**, T_f, di un liquido è la temperatura alla quale esso solidifica a 1 atm. In pratica, talvolta i liquidi non solidificano fino a quando la loro temperatura non sia discesa di qualche grado sotto il punto di fusione, specialmente quando il raffreddamento avviene in modo rapido. Un liquido che permane tale al di sotto del suo punto di congelamento è definito «sovraraffreddato». La **fusione** è l'opposto del congelamento, quando un solido diventa liquido. Il **punto di fusione normale** di un solido è identico al punto di congelamento normale ed è anch'esso denotato T_f.

Per la maggior parte delle sostanze la fase solida è più densa di quella liquida, in quanto le molecole si impacchettano nel solido più strettamente. La pressione esterna ne favorisce l'impacchettamento, e questo comporta che per separare le molecole di un solido sotto pressione elevata occorre raggiungere temperature elevate. La conseguenza è che la maggior parte dei solidi, sottoposti a pressione, fonde a temperatura più elevata, anche se, salvo che a pressioni elevatissime, l'effetto è di solito molto piccolo. Il ferro a 1 atm, per esempio, fonde a 1800 K, mentre, aumentando di un migliaio di volte la pressione, fonde solo qualche grado più in alto. Al centro della Terra, invece, la pressione è sufficientemente elevata da rendere il ferro solido nonostante le elevate temperature, pertanto si ritiene che il nocciolo interno del pianeta sia solido.

Al punto di fusione del ghiaccio, il volume molare dell'acqua liquida è inferiore a quello del ghiaccio. La conseguenza di ciò è che pressioni elevate favoriscono la formazione della fase liquida più densa e il punto di fusione del ghiaccio diminuisce con l'aumentare della pressione. Tale comportamento anomalo è dovuto ai legami a idrogeno presenti nel ghiaccio, che danno origine a una struttura estremamente aperta (Figura 5B.1). Quando il ghiaccio fonde, molti dei legami a idrogeno vengono meno, permettendo perciò alle molecole dell'acqua di impacchettarsi in modo più compatto.

> Il punto di congelamento della maggior parte dei liquidi aumenta con la pressione. I legami a idrogeno dell'acqua rendono anomalo il comportamento di questa sostanza, il cui punto di fusione diminuisce, invece, con l'aumentare della pressione.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? I diagrammi di stato sono un modo utile e di largo impiego per tener traccia della fase più stabile di una sostanza in diverse condizioni di temperatura e pressione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete avere familiarità con la pressione di vapore, con il modo in cui si esprimono gli equilibri in funzione dell'energia libera, e con la natura dinamica degli equilibri (Capitolo 5A).

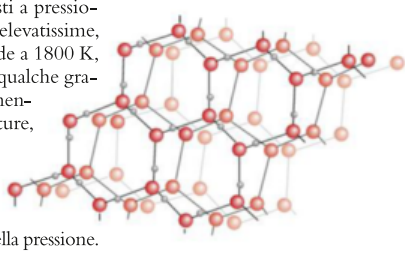


Figura 5B.1 La struttura del ghiaccio. Si noti come i legami a idrogeno, che sono più forti quando l'atomo di idrogeno si trova direttamente tra due atomi di ossigeno, distanzino le molecole le une dalla altre secondo una disposizione esagonale.

5B.1 I diagrammi di stato a un solo componente

In che modo teniamo traccia delle condizioni alle quali è stabile ciascuna fase di una sostanza? E in che modo possiamo riportare gli effetti della pressione su una transizione di stato? Un **diagramma di stato** (o **diagramma di fase**) è un grafico che mostra quale fase sia la più stabile ai diversi valori di pressione e di temperatura. I diagrammi di stato trovano largo impiego per riepilogare gli

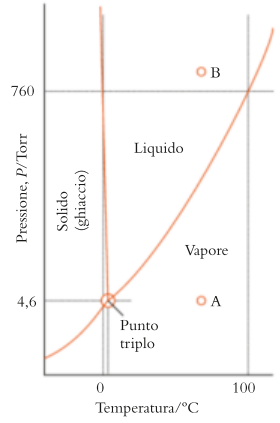


Figura 5B.2 Diagramma di stato dell'acqua (non in scala). Le curve in arancione (curve limite) definiscono i confini delle regioni di pressione e di temperatura nelle quali ciascuna fase gode della massima stabilità. Si noti che con l'aumento della pressione il punto di congelamento diminuisce leggermente. Il punto triplo è il punto di intersezione fra tre curve limite. Le lettere A e B costituiscono il riferimento dell'Esempio 5B.1.

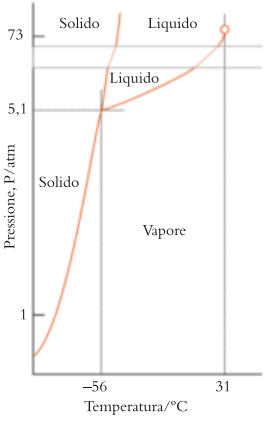


Figura 5B.3 Diagramma di stato del diossido di carbonio (non in scala). Il liquido può esistere solo a pressione superiore a 5,1 atm. Si noti la pendenza della curva limite tra le fasi solida e liquida; essa dimostra che l'aumento della pressione innalza il punto di congelamento. Questa caratteristica implica che il liquido è meno denso del solido.

stati della materia e sono particolarmente utili quando il campione in esame è un miscuglio e le sue proprietà dipendono dalla composizione (i miscugli verranno discussi nel Capitolo 5C).

La Figura 5B.2 riporta il diagramma di stato dell'acqua, la Figura 5B.3 quello del diossido di carbonio. Questi grafici esemplificano i diagrammi di stato per una sola sostanza e vanno sotto il nome di «diagrammi di stato a un solo componente». Un punto qualunque della regione contrassegnata con «solido» (specificamente «ghiaccio», se si tratta dell'acqua) corrisponde alle condizioni nelle quali la fase più stabile della sostanza è quella solida; analogamente, le regioni contrassegnate con «liquido» e «vapore» (o «gas») indicano le condizioni nelle quali le fasi più stabili sono, rispettivamente, il liquido e il vapore. Dal diagramma di stato del diossido di carbonio deduciamo, per esempio, che un campione a 10 °C e 2 atm è gassoso, ma, aumentando la pressione fino a 10 atm a temperatura costante, il diossido di carbonio si condenserà a liquido. Lo zolfo presenta due fasi solide (Figura 5B.4), rombica e monoclina, corrispondenti ai due assetti che le sue molecole S_8, simili a corone, possono adottare nei cristalli. Molte sostanze presentano più fasi solide: perfino l'acqua dà origine ad almeno 10 tipi di ghiaccio, a seconda di come si organizzano le molecole di H_2O nello spazio, anche se a pressione ordinaria è stabile una sola di esse (Figura 5B.5).

Le curve che delimitano le regioni del diagramma di stato si chiamano **confini di fase**, o **curve limite**. Ciascun punto su una curva di confine tra due regioni rappresenta una temperatura e una pressione specifiche alle quali le due fasi confinanti coesistono in equilibrio dinamico. Se una delle due fasi è un vapore, la pressione corrispondente a questo equilibrio è la pressione di vapore della sostanza. Pertanto il confine di fase liquido-vapore mostra come varia la pressione di vapore di un liquido con la temperatura. Per esempio, il punto a 80 °C e 0,47 atm del diagramma di stato dell'acqua si situa lungo la curva limite tra liquido e vapore (Figura 5B.6), e ciò indica che a 80 °C la pressione di vapore dell'acqua è di 0,47 atm. Analogamente la curva limite solido-vapore mostra come la pressione di vapore del solido varia con la temperatura.

Il confine di fase solido-liquido, quasi verticale nelle Figure 5B.2 e 5B.3, mostra i valori di pressione e di temperatura ai quali solido e liquido coesistono in equilibrio. In altre parole, esso mostra come varia il punto di fusione del solido (oppure, il che è equivalente, il punto di congelamento del liquido) con la pressione. La pendenza elevata delle curve chiarisce che anche grandi cambiamenti di pressione causano variazioni minuscole del punto di fusione. La pen-

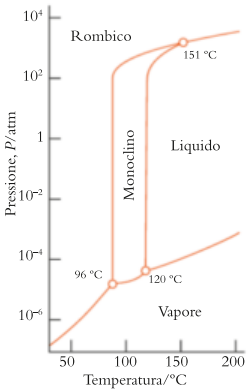


Figura 5B.4 Diagramma di stato dello zolfo. Si noti l'esistenza di due fasi solide e di tre punti tripli. La scala delle pressioni, logaritmica, copre un campo di valori molto ampio.

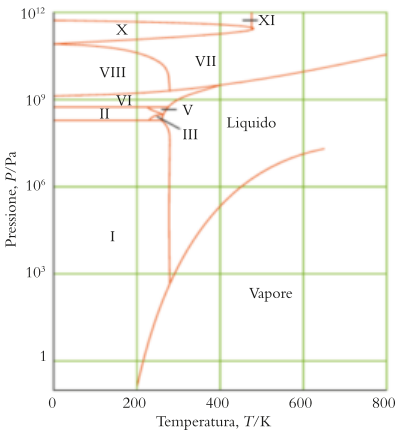


Figura 5B.5 Il diagramma di stato dell'acqua con la pressione riportata in scala logaritmica per mostrare le diverse fasi solide nella regione a pressione elevata.

denza del confine di fase solido-liquido dipende dalla densità relativa del solido e del liquido. Una pendenza negativa, come quella nel diagramma di stato dell'acqua, implica che il solido fonde a una temperatura minore, all'aumentare della pressione. La spiegazione fisica di questo fatto è che le molecole possono rispondere all'aumento di pressione impacchettandosi più strettamente nel liquido, come abbiamo già osservato all'inizio di questo capitolo. Si noti (dalla Figura 5B.2) che aumentando la pressione del ghiaccio, si finisce per convertirlo in liquido. Quando la pendenza è positiva, come per il diossido di carbonio (Figura 5B.3), se si aumenta la pressione si deve aumentare anche la temperatura, affinché il solido fonda. In questo caso, le molecole favoriscono l'impacchettamento più stretto caratteristico del solido. Se si aumenta la pressione sul diossido di carbonio liquido, esso solidifica. Questo comportamento può essere riassunto nel modo seguente:

- se il liquido è più denso del solido (come nel caso dell'acqua), allora il punto di fusione diminuisce all'aumentare della pressione;
- se il solido è più denso del liquido (come accade per la maggior parte dei materiali), allora il punto di fusione aumenta all'aumentare della pressione.

Autoesame 5B.1A Un metallo fonde a 1650 K a 1 atm e a 1700 K a 100 atm. Stabilite se per il metallo è più densa la fase solida o quella liquida. Giustificate la vostra conclusione.

[*Risposta*: Il solido è più denso, perché la linea di confine solido–liquido è inclinata verso destra, a indicare che quella solida è la fase più stabile a pressioni superiori]

Autoesame 5B.1B In base al diagramma di stato dello zolfo (Figura 5B.4), indicate quale fase tra zolfo liquido e zolfo monoclino è la più densa. Giustificate la vostra conclusione.

Il **punto triplo** è quello nel quale si intersecano simultaneamente tre confini di fase su un diagramma. Nel caso dell'acqua il punto triplo per le fasi solida, liquida e di vapore si trova a 4,6 Torr e 0,01 °C (vedi Figura 5B.2). Nel punto triplo tutte e tre le fasi (ghiaccio, acqua e vapore) coesistono in equilibrio dinamico: il solido è all'equilibrio con il liquido, il liquido con il vapore e il vapore con il solido. La posizione del punto triplo di una sostanza ne costituisce una proprietà invariante, e non può essere modificata dal cambiamento delle condizioni. Il punto triplo dell'acqua è utilizzato per definire la correlazione esistente tra le temperature espresse in °C e quelle assolute, espresse in kelvin: per definizione, tra lo zero assoluto e il punto triplo dell'acqua vi sono 273,16 kelvin. Dato che il punto di fusione normale dell'acqua si trova a 0,01 K al di sotto del punto triplo, 0 °C (più esattamente, 0,00 °C) corrispondono a 273,15 K.

La Figura 5B.4 chiarisce che lo zolfo è in grado di esistere in quattro fasi differenti: due solide (zolfo rombico o monoclino), una liquida e una di vapore. Il diagramma contiene tre punti tripli, in corrispondenza dei quali coesistono diverse combinazioni delle fasi suddette: a 96 °C, solido rombico, solido monoclino, e vapore; a 120 °C, solido monoclino, liquido e vapore; a 151 °C e a pressioni molto più elevate possono coesistere in equilibrio tra loro solido monoclino, solido rombico e liquido solido monoclino. Tuttavia, nei sistemi a un solo componente, non si è mai osservata la coesistenza di *quattro* fasi in equilibrio reciproco (per esempio zolfo rombico, zolfo monoclino, zolfo liquido e vapore di zolfo), e considerazioni termodinamiche possono essere impiegate per dimostrare che tale «punto quadruplo» non può esistere.

Un diagramma di stato è in grado di spiegare i cambiamenti che hanno luogo quando si modifica la pressione o la temperatura di una sostanza. Immaginiamo di avere un campione di acqua racchiuso in un cilindro equipaggiato di pistone scorrevole; poniamo che la temperatura sia mantenuta costante a 50 °C e i pesi posti sul pistone esercitino la pressione di 1,0 atm (Figura 5B.7). È presente solo acqua liquida. Il pistone poggia e preme sulla superficie del liquido, come nella Figura 5B.7a. Ora riduciamo gradualmente la pressione togliendo progressivamente i pesi (Figura 5B.7b). Inizialmente sembra non accadere nul-

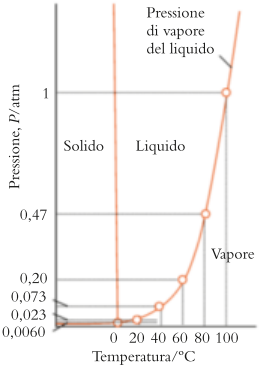


Figura 5B.6 La curva limite liquido-vapore costituisce il grafico della pressione di vapore del liquido (in questo caso, l'acqua) in funzione della temperatura. In ogni punto di questa curva il liquido è in equilibrio con il suo vapore. In ogni punto della curva limite solido-liquido (la cui pendenza è leggermente esagerata) l'equilibrio sussiste tra il solido e il liquido.

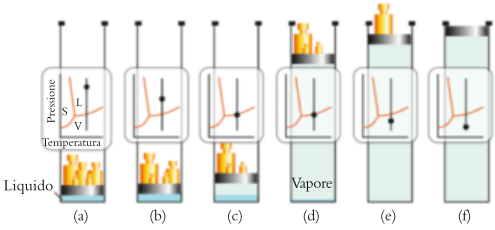


Figura 5B.7 I cambiamenti subiti da un liquido al diminuire della pressione a temperatura costante. Il circoletto nero sulla linea verticale del diagramma di stato traccia il percorso subito dal sistema e descritto nel testo. La regione in azzurro del recipiente rappresenta il liquido, quella in verde il vapore.

la; la pressione ancora elevata trattiene le molecole nello stato liquido, e il volume di quest'ultimo cambia poco con la pressione. Quando, però, sono stati tolti tanti pesi da far scendere la pressione a 0,12 atm (93 Torr, la pressione di vapore dell'acqua a 50 °C) incomincia a fare la sua comparsa il vapore (Figura 5B.7c): ora ci troviamo sulla curva limite vapore-liquido del diagramma di stato. La pressione rimane costante fintantoché sono presenti in equilibrio le fasi liquida e vapore e la temperatura rimane costante. Possiamo sollevare il pistone in misura arbitraria (Figura 5B.7d), ma evaporerà abbastanza acqua da mantenere la pressione ferma a 0,12 atm. Sollevato ulteriormente il pistone, la fase liquida scompare (Figura 5B.7e): ora possiamo modificare la pressione del vapore a piacimento (Figura 5B.7f).

ESEMPIO 5B.1 **L'interpretazione di un diagramma di stato**

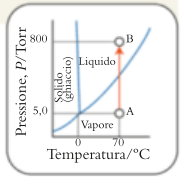
I diagrammi di stato sono molto utili per prevedere le trasformazioni che le sostanze subiranno in seguito alla variazione delle condizioni e per questo trovano largo impiego in geologia e metallurgia. Persino il diagramma di stato di una sostanza semplice e familiare può rivelare numerose informazioni. Con l'ausilio del diagramma di stato di Figura 5B.2 descrivete lo stato fisico e i cambiamenti di stato dell'acqua che accompagnano l'aumento della pressione da 5 Torr a 800 Torr a 70 °C.

PREVISIONE Poiché la pressione aumenta, dovremmo attenderci che il vapore condensi.

STRATEGIA Per cominciare, localizziamo sul diagramma i punti corrispondenti alle condizioni iniziale e finale. La regione nella quale si colloca ciascun punto specifica la fase stabile nelle condizioni indicate. Se il punto si situa su una delle curve, sono presenti entrambe le fasi in equilibrio.

RISOLUZIONE

Rivediamo il diagramma di stato dell'acqua di Figura 5B.2.



Anche se il diagramma di stato della Figura 5B.2 non è in scala, possiamo trovare la posizione approssimata dei punti. Il punto A (punto iniziale) si trova a 5 Torr e 70 °C, quindi nella regione del vapore. Aumentando la pressione, il vapore si porta sulla curva limite liquido-vapore, dove incomincia a formarsi il liquido. A questa pressione liquido e vapore sono in equilibrio, e la pressione rimane costante fino alla totale condensazione del vapore. Si aumenta ulteriormente la pressione a 800 Torr, e questo porta al punto B, nella regione del liquido.

CONCLUSIONE Come previsto, il vapore condensa.

Autoesame 5B.2A La Figura 5B.3 riporta il diagramma di stato del diossido di carbonio. Illustrate lo stato fisico e i cambiamenti di stato di CO_2 mentre lo si riscalda a 2 atm da −155 °C a 25 °C.

[*Risposta*: Si riscalda CO_2 solido fino a quando incomincia a sublimare lungo la curva solido-vapore. La temperatura rimane costante fino a totale vaporizzazione di CO_2. Poi si riscalda il vapore a 25 °C]

Autoesame 5B.2B Descrivete che cosa succede quando il diossido di carbonio liquido di un recipiente a 60 atm e 25 °C viene liberato in una stanza a 1 atm e alla stessa temperatura.

Esercizi correlati 5B.1-5B.4

Un diagramma di stato descrive le regioni di pressione e di temperatura alle quali ciascuna fase di una sostanza gode della massima stabilità. I confini di fase, o curve limite, descrivono le condizioni nelle quali due fasi possono coesistere in equilibrio dinamico reciproco. Nel punto triplo coesistono in equilibrio reciproco tre fasi.

5B.2 Le proprietà critiche

Un aspetto caratteristico del diagramma di stato di Figura 5B.8 è che la curva liquido-vapore si arresta nel punto C. Per vedere che cosa succede a questo punto, supponiamo che un recipiente contenga acqua liquida e vapor d'acqua a 25 °C e 24 Torr (la pressione di vapore dell'acqua a 25 °C). Le due fasi sono in equilibrio e il sistema si trova nel punto A della curva liquido-vapore. Ora innalziamo la temperatura: ciò sposta il sistema da sinistra verso destra lungo il confine di fase. A 100 °C la pressione di vapore è 760 Torr e a 200 °C avrà raggiunto 11,7 kTorr (15,4 atm, punto B). Liquido e vapore continuano a trovarsi in equilibrio dinamico, ma ora il vapore è densissimo a causa di una pressione tanto elevata.

Quando la temperatura avrà raggiunto 374 °C (punto C), la pressione di vapore raggiungerà a sua volta 218 atm (il che richiede un recipiente estremamente robusto). La densità del vapore è ora talmente grande da uguagliare quella del liquido residuo. A questo punto la superficie che separa il liquido dal suo vapore svanisce e il recipiente contiene un'unica fase uniforme. Poiché una sostanza che riempie completamente qualsiasi recipiente la contenga è, per definizione, un gas, concludiamo necessariamente che questa fase uniforme è appunto un gas, nonostante la sua elevata densità. A condizione che la temperatura sia 374 °C o superiore, si verifica che pur aumentando la pressione per compressione del campione non compare alcuna superficie di separazione. Vale a dire, 374 °C è la **temperatura critica**, T_c, dell'acqua, alla quale e al di sopra della quale il vapore non può condensare a liquido, indipendentemente da quanto elevata sia la pressione. Considerazioni analoghe si applicano anche ad altre sostanze (Tabella 5B.1); per esempio, la temperatura critica del diossido di carbonio è 31 °C (Figura 5B.9). La pressione corrispondente all'estremità della curva limite liquido-vapore è detta **pressione critica**, P_c, della sostanza. La pressione critica dell'acqua è di 218 atm, quella del diossido di carbonio 73 atm. La temperatura critica e la pressione critica congiuntamente definiscono il **punto critico** della sostanza.

Un gas può essere liquefatto per semplice compressione solo se si trova al di sotto della sua temperatura critica (Figura 5B.10). Per esempio, si può liquefare il diossido di carbonio comprimendolo solo se la sua temperatura è inferiore a 31 °C. Secondo la Tabella 5B.1 la temperatura critica dell'ossigeno è −118 °C, per cui esso non potrà mai esistere allo stato liquido a temperatura ambiente, qualunque sia la pressione alla quale viene sottoposto.

È utile sapere che... formalmente, il «vapore» è la fase gassosa di una sostanza che si trova al di sotto della sua temperatura critica, per cui può essere condensata a liquido applicando una pressione. Un «gas» è invece una sostanza che si trova al di sopra della sua temperatura critica, e non può quindi essere liquefatta unicamente per compressione.

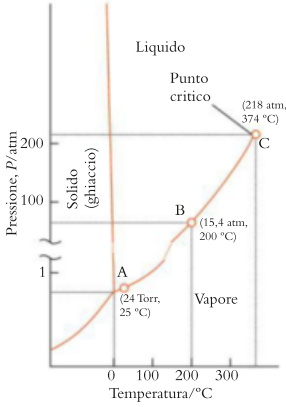


Figura 5B.8 Una versione del diagramma di stato dell'acqua più dettagliata nella regione prossima al punto critico. La pressione è riportata in atmosfere, salvo che nel punto A.

Tabella 5B.1
Temperatura e pressione critiche di alcune sostanze

Sostanza	Temperatura critica/°C	Pressione critica P_c/atm
He	−268 (5,2 K)	2,3
Ne	−229	27
Ar	−123	48
Kr	−64	54
Xe	17	58
H_2	−240	13
O_2	−118	50
H_2O	374	218
N_2	−147	34
NH_3	132	111
CO_2	31	73
CH_4	−83	46
C_6H_6	289	49

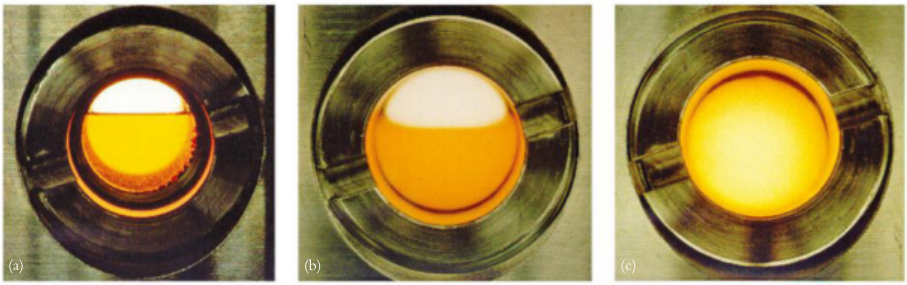


Figura 5B.9 (a) A basse temperature, le fasi liquida e di vapore del diossido di carbonio all'interno di un recipiente chiuso a volume costante sono distinte. (b) Innalzando la temperatura, vaporizza una maggiore quantità di liquido; la densità del liquido diminuisce, mentre aumenta quella del vapore. Giunti vicino alla temperatura critica, T_c, le due fasi hanno quasi la stessa densità. (c) Alla temperatura critica e al di sopra di essa il recipiente contiene una sola fase uniforme, un fluido supercritico. In queste immagini, è stata addizionata una piccola quantità di un composto del rodio al fine di rendere più distinte le fasi. (Per gentile concessione del Professor Walter Leitner, RWTH Aachen University e del Dr. Nils Theyssen, Max Planck-Institut Für Kohlenforsschung, Mulheim/Ruhr, Germania.)

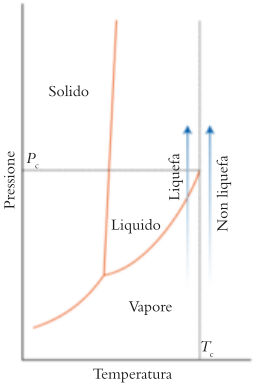


Figura 5B.10 Quando si comprime un vapore al di sotto della temperatura critica, il vapore si può liquefare. Tuttavia, se la temperatura è superiore a quella critica (la linea punteggiata verticale) un aumento della pressione non riesce a portare il vapore nella regione del liquido. A pressione elevata, al di sopra della sua temperatura critica la sostanza diviene un fluido supercritico.

Il fluido denso che esiste sopra la temperatura e la pressione critiche è detto **fluido supercritico**. Può essere talmente denso che, pur costituendo formalmente un gas, la sua densità uguaglia quella della fase liquida, e può comportarsi da solvente di solidi e di liquidi. Vi è un interesse crescente verso i fluidi supercritici da impiegare come solventi nelle reazioni chimiche, poiché essi costituiscono un aspetto importante della «chimica verde». In particolare, l'impiego del diossido di carbonio supercritico non pone i problemi di contaminazione tipici dei solventi potenzialmente nocivi e consente una rapida estrazione grazie alla elevata mobilità delle sue molecole attraverso il fluido. Per esempio, poiché il diossido di carbonio supercritico è in grado di disciogliere i composti organici, lo si adopera per eliminare la caffeina dai semi di caffè, per separare i farmaci dai fluidi biologici per analisi successive, e per estrarre le essenze dai fiori e i fitofarmaci dalle verdure. Gli idrocarburi supercritici sono usati per disciogliere il carbone e separarlo dalle ceneri, e diverse tipologie di altri fluidi supercritici sono state proposte anche per estrarre il petrolio dalle sabbie bituminose ad alto tenore di petrolio.

Autoesame 5B.3A Identificate le tendenze che emergono dai dati della Tabella 5B.1 e che indicano l'esistenza di una correlazione tra intensità delle forze di London e temperatura critica.

[*Risposta*: I gas nobili presentano temperatura critica crescente con l'aumento del numero atomico; ne consegue che la temperatura critica aumenta con l'intensità delle forze di London]

Autoesame 5B.3B Identificate le tendenze che emergono dai dati della Tabella 5B.1 e che depongono a favore di un effetto dei legami a idrogeno sulla temperatura critica.

La fase gassosa di una sostanza si può condensare a liquido applicando pressione solo se tale sostanza si trova al di sotto della sua temperatura critica.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che un diagramma di stato (o diagramma di fase) rappresenta le regioni di stabilità di ciascuna fase. Avete inoltre visto che i confini di fase mostrano in che modo le temperature di transizione variano, al variare della pressione. Ora avete anche acquisito dimestichezza con i concetti di punto triplo e di punti critici di una sostanza, e siete in grado di distinguere tra un gas e un vapore.

Quali abilità avete acquisito?

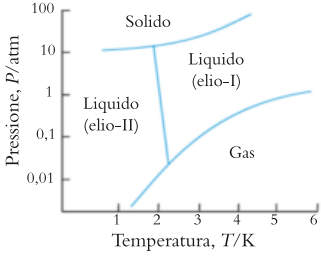
- ☐ **1.** Interpretare un diagramma di stato a un solo componente (Esempio 5B.1).
- ☐ **2.** Spiegare il significato del punto triplo e dei punti critici (Paragrafo 5B.2).

CAPITOLO 5B Esercizi

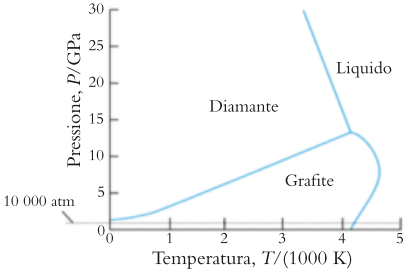
5B.1 Con l'ausilio della Figura 5B.2 prevedete lo stato di un campione di acqua nelle condizioni seguenti: (a) 1 atm, 200 °C; (b) 100 atm, 50,0 °C; (c) 3 Torr, 10,0 °C.

5B.2 Con l'ausilio della Figura 5B.3 prevedete lo stato di un campione di CO_2 nelle condizioni seguenti: (a) 6 atm, −80 °C; (b) 1 atm, −56 °C; (c) 80 atm, 25 °C; (d) 5,1 atm, −56 °C.

5B.3 Quello a fianco è il diagramma di stato dell'elio. (a) Qual è la temperatura massima alla quale può esistere l'elio-II superfluido? (b) Qual è la pressione minima alla quale può esistere l'elio solido? (c) Qual è il punto di ebollizione ordinario dell'elio-I? (d) L'elio solido è in grado di sublimare?



5B.4 Il diagramma di stato del carbonio, qui riportato, indica le condizioni estreme richieste per ottenere i diamanti dalla grafite. (a) A 2000 K, qual è la pressione minima necessaria per trasformare la grafite in diamante? (b) Qual è la temperatura minima alla quale può esistere il carbonio liquido a pressione inferiore a 10 000 atm? (c) Quali sono la temperatura e la pressione del punto triplo di diamante, carbonio liquido e grafite? (d) In condizioni ordinarie i diamanti sono stabili? In caso negativo, come è possibile che si possa indossarli senza che occorra comprimerli a pressioni elevate?



5B.5 Basatevi sul diagramma di stato dell'elio dell'Esercizio 5B.3 (a) per descrivere le fasi in equilibrio in ciascuno dei due punti tripli dell'elio; (b) per stabilire quale fase liquida è più densa, l'elio-I o l'elio-II.

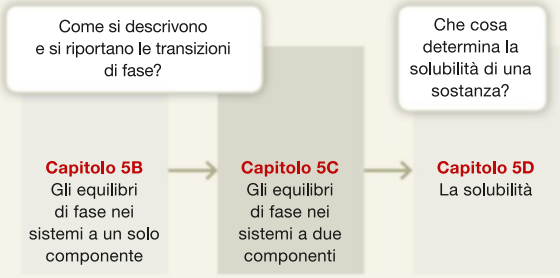
5B.6 Basandovi sul diagramma di stato del carbonio dell'Esercizio 5B.4 (a) descrivete le transizioni di stato che il carbonio subirebbe qualora lo si comprimesse, alla temperatura costante di 2000 K, da 100 atm a 1×10^6 atm; (b) disponete diamante, grafite e fasi liquide del carbonio in ordine di densità crescente.

5B.7 Con l'ausilio del diagramma di stato del diossido di carbonio nella Figura 5B.3 prevedete quello che accadrebbe a un campione di diossido di carbonio gassoso a −50 °C e 1 atm nel caso in cui se ne aumentasse improvvisamente la pressione a 73 atm a temperatura costante. Quale sarebbe lo stato finale del diossido di carbonio?

5B.8 Una nuova sostanza realizzata in laboratorio possiede le seguenti proprietà: punto di fusione normale, 83,7 °C; (b) punto di ebollizione normale, 177 °C; punto triplo, 200 Torr e 38,6 °C. (a) Tracciate il diagramma di stato approssimativo e contrassegnate le fasi solida, liquida e gassosa, nonché le curve limite solido-liquido, liquido-gas e solido-gas. (b) Tracciate la curva di riscaldamento approssimativa per un campione a pressione costante, partendo da 500 Torr e 25 °C e terminando a 200 °C.

CAPITOLO **5C**

Gli equilibri di fase nei sistemi a due componenti



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Molti dei sistemi che si incontrano in chimica e nella vita quotidiana sono costituiti da due componenti; pertanto i chimici devono sapere in che modo le proprietà del miscuglio dipendano dalle condizioni, e come si possano separare i miscugli nei loro componenti.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sulla trattazione della pressione di vapore fatta nel Capitolo 5A. Fa inoltre uso della frazione molare (che è stata introdotta nel Capitolo 3C) come misura della composizione.

Il petrolio greggio è un miscuglio di molti composti, che devono essere separati tra combustibili e sostanze utilizzate come materie prime per l'industria chimica. Dato che per separare i vari componenti si sfruttano le loro diverse pressioni di vapore, è di fondamentale importanza conoscere quale sia la dipendenza della pressione di vapore totale di un miscuglio dalla composizione del miscuglio stesso.

5C.1 La pressione di vapore dei miscugli

Lo scienziato francese François-Marie Raoult, che dedicò buona parte della sua vita alla misura delle pressioni di vapore, scoprì che *la pressione di vapore di un solvente è proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione*. Questa affermazione, oggi nota come **legge di Raoult**, si scrive di norma

$$P_A = x_A P_A^\star \qquad (1)$$

dove P_A è la pressione di vapore del liquido A, x_A la sua frazione molare (Capitolo 3C), e $P_A^\star$ la pressione di vapore del solvente liquido puro (Figura 5C.1). L'Equazione 1 si applica anche ai miscugli di liquidi volatili, come la benzina e il metilbenzene; Figura 5C.2): in questo caso, A è il benzene.

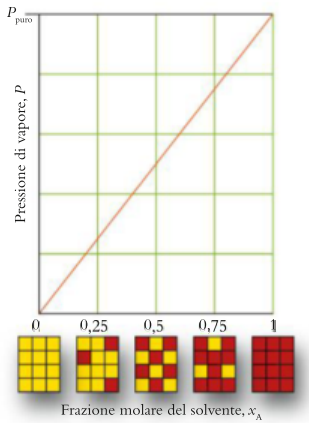


Figura 5C.1 Secondo la legge di Raoult la pressione di vapore del solvente, in una soluzione, è proporzionale alla frazione molare delle sue molecole. L'asse orizzontale riporta la frazione molare delle molecole del solvente (A, quadratini rossi) nel soluto puro, in tre diverse soluzioni e nel solvente puro. La pressione di vapore di A puro è denotata da P_{puro}. In questa soluzione il soluto (quadratini gialli) non è volatile, per cui non contribuisce alla pressione di vapore.

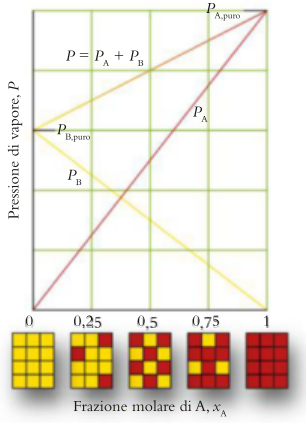


Figura 5C.2 La pressione di vapore totale di un miscuglio in cui entrambi i componenti obbediscono alla legge di Raoult è la somma delle due pressioni di vapore parziali (secondo la legge di Dalton). I rettangoli sottostanti il grafico rappresentano la frazione molare di A (quadratini rossi).

Che cosa ci dice questa equazione? La pressione di vapore del liquido è direttamente proporzionale alla frazione molare delle sue molecole nella soluzione. Per esempio, se in una soluzione di sole 10 molecole fossero presenti 9 molecole di A, la pressione di vapore del solvente ammonterebbe a nove decimi di quella di A puro alla temperatura in esame. Dato che in un miscuglio $x_A < 1$, a condizione che la legge di Raoult sia rispettata, un soluto riduce sempre la pressione di vapore di un solvente (Figura 5C.3).



Figura 5C.3 La presenza di un soluto non volatile abbassa la pressione di vapore del solvente. Il tubo barometrico di sinistra contiene un piccolo volume di acqua pura galleggiante sul mercurio, quella di destra contiene un piccolo volume di NaCl(aq) 10 M, e mostra una pressione di vapore inferiore a quella dell'acqua pura. Si noti che la colonna di destra si abbassa di meno per effetto del vapore che occupa lo spazio sovrastante il mercurio; ciò prova che in presenza del soluto la pressione di vapore dell'acqua è minore. (W.H. Freeman, fotografia di Ken Karp.)

ESEMPIO 5C.1 **L'applicazione della legge di Raoult**

Supponete di essere un ingegnere chimico in uno stabilimento per la produzione di bibite analcoliche. Vi è stato chiesto se una particolare soluzione avrà o meno una pressione di vapore significativamente diversa da quella dell'acqua pura. Calcolate la pressione di vapore dell'acqua a 20 °C in una soluzione preparata disciogliendo 10,00 g di saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in 100,0 g di acqua.

PREVISIONE Per la presenza del soluto ci si aspetta una pressione di vapore più bassa, ma solo leggermente rispetto a quella dell'acqua pura, che in base alla Tabella 5A.2 è pari a 17,54 Torr a 20 °C.

STRATEGIA Si calcola la frazione molare del solvente (l'acqua) in soluzione e poi si applica la legge di Raoult. L'applicazione della legge di Raoult esige che si conosca la pressione di vapore del solvente puro alla temperatura di interesse (Tabella 5A.1 o 5A.2).

RISOLUZIONE

Si trova la quantità in moli di ciascuna specie presente utilizzando le masse molari del soluto e del solvente sapendo che $n = m/M$:

$$\text{quantità di } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{10{,}00\ \text{g}}{342{,}3\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{10{,}00}{342{,}3}\ \text{mol} = 0{,}02921\ldots\ \text{mol}$$

$$\text{quantità di } H_2O = \frac{100{,}0\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{100{,}0}{18{,}02}\ \text{mol} = 5{,}549\ldots\ \text{mol}$$

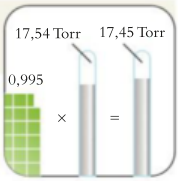
Si calcola la frazione molare del solvente da $x_{solvente} = n_{solvente}/(n_{soluto} + n_{solvente})$:

$$x_{acqua} = \frac{\overbrace{5{,}549\ldots\ \text{mol}}^{n_{H_2O}}}{\underbrace{(0{,}02921\ldots\ \text{mol})}_{n_{C_{12}H_{22}O_{11}}} + \underbrace{(5{,}549\ldots\ \text{mol})}_{n_{H_2O}}} = 0{,}995\ldots$$



Si calcola la pressione di vapore da $P_{solvente} = x_{solvente}P_{solvente}^{\star}$, nota la pressione di vapore del solvente puro (Tabella 5A.2):

$$P_{acqua} = 0{,}995\ldots \times \overbrace{17{,}54\ \text{Torr}}^{P_{acqua}^{\star}} = 17{,}45\ \text{Torr}$$



CONCLUSIONE Come previsto, la pressione di vapore è leggermente più bassa di quella dell'acqua pura.

Autoesame 5C.1A Calcolate la pressione di vapore dell'acqua a 90 °C in una soluzione preparata disciogliendo 5,00 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in 100 g di acqua. La pressione di vapore dell'acqua pura a 90 °C è 524 Torr.

[*Risposta*: 521 Torr]

Autoesame 5C.1B Calcolate la pressione di vapore dell'etanolo (in kPa) a 19 °C in una soluzione preparata disciogliendo 2,00 g di cinnamaldeide, C_9H_8O, in 50,0 g di etanolo, C_2H_5OH. La pressione di vapore dell'etanolo puro alla temperatura suddetta è 5,3 kPa.

Esercizi correlati 5C.3, 5C.4

L'abbassamento di pressione di un solvente dovuto alla presenza di un soluto può essere spiegato sia in termini cinetici, cioè di velocità, sia in termini termodinamici.

COME SI SPIEGA?

...usando la cinetica

La presenza di molecole di un soluto non volatile blocca la fuoriuscita delle molecole di un solvente volatile dalla superficie della soluzione, per cui la loro velocità di fuga è ridotta. Le molecole di solvente che si trovano già in fase di vapore ritornano sulla superficie a una velocità che dipende dalla pressione del vapore, e possono aderire alla superficie in qualsiasi posizione impattino su di essa, su una molecola di soluto o su una di solvente (poiché tutte le interazioni intermolecolari sono identiche in una soluzione ideale). Si raggiunge l'equilibrio quando la velocità a cui le molecole tornano in fase liquida corrisponde a quella, ora minore, alla quale ne sfuggono; ciò determina una pressione di vapore minore di quella del solvente puro.

...usando la termodinamica

All'equilibrio, e in assenza di un qualsiasi soluto, l'energia libera molare del vapore è uguale a quella del solvente puro allo stato liquido (Capitolo 5A). Un soluto aumenta il disordine e quindi l'entropia della fase liquida. Dato che l'entropia della fase liquida viene aumentata dalla presenza di un soluto, mentre l'entalpia rimane invariata, complessivamente si ha una diminuzione dell'energia libera molare del solvente. Poiché l'energia libera del solvente è stata ridotta, affinché le due fasi rimangano in equilibrio è necessario che anche l'energia libera del vapore diminuisca. Dato che l'energia libera di un gas dipende dalla sua pressione, ne deriva che anche la pressione di vapore dovrà diminuire.

Un ipotetico miscuglio liquido in cui entrambi i componenti volatili obbediscano alla legge di Raoult a tutte le concentrazioni, come quella rappresentata nella Figura 5C.2 è definito una **soluzione ideale**. In una soluzione ideale, le interazioni tra le molecole del soluto e le molecole del solvente sono uguali alle interazioni tra le molecole del solvente nel solvente puro e a quelle tra le molecole del soluto nel soluto puro. Si può riassumere questa affermazione dicendo che, in una soluzione ideale le interazioni A-A e B-B sono identiche alle interazioni A-B. Di conseguenza, le molecole del soluto si mescolano liberamente con quelle del solvente. Dato che le interazioni sono tutte uguali, per una soluzione ideale non si ha liberazione di energia in forma di calore quando i componenti si miscelano: in termini termodinamici, l' «entalpia» di dissoluzione delle soluzioni ideali è zero. I soluti che danno luogo a soluzioni quasi ideali sono spesso simili, per composizione e per struttura molecolare, al solvente. Per esempio, il metilbenzene (toluene), $C_6H_5CH_3$, forma con il benzene, C_6H_6, soluzioni pressoché ideali. Le soluzioni reali non seguono la legge di Raoult a tutte le concentrazioni, ma quanto minore è la concentrazione di uno dei componenti, tanto più da vicino il loro comportamento riproduce quello delle soluzioni ideali. Come la legge dei gas ideali (Capitolo 3B), anche la legge di Raoult è un esempio di «legge limite», che nella fattispecie acquista crescente validità via via che la concentrazione di un componente tende ad azzerarsi. Una soluzione che non obbedisce alla legge di Raoult su tutta la gamma delle concentrazioni è detta **soluzione reale.** Le soluzioni reali si avvicinano al comportamento ideale a concentrazioni del soluto minori di 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ circa. A meno che non si specifichi diversamente, presupporremo che le soluzioni che incontreremo siano tutte ideali.

Il *solvente* di una soluzione elettrolitica (come quella costituita da sale in acqua) obbedisce alla legge di Raoult a condizione che la concentrazione del soluto sia molto bassa, di norma non superiore a 0,01 $mol \cdot L^{-1}$. I maggiori scostamenti dal comportamento ideale che si osservano nelle soluzioni di elettroliti sono causati dalle interazioni tra ioni, che si percepiscono a lunga distanza e quindi hanno un effetto marcato.

Riflessione Le leggi sono utili strumenti che riassumono l'esperienza, ma perché sono utili le leggi *limite*?

La pressione di vapore di un liquido risulta diminuita dalla presenza di un soluto; in una soluzione ideale di liquidi volatili, la pressione di vapore di ciascun componente è proporzionale alla sua frazione molare; in una soluzione di un soluto non volatile, la pressione di vapore del solvente è proporzionale alla frazione molare del solvente stesso.

5C.2 I miscugli liquidi binari

Un miscuglio liquido binario è una soluzione di due liquidi. Dato che i liquidi sono entrambi volatili, possono contribuire tutti e due alla pressione di vapore della soluzione. Come i diagrammi di stato a un solo componente (Capitolo 5B), i diagrammi di stato dei miscugli liquidi binari mostrano quale fase sia la più stabile, ma in aggiunta alla temperatura e alla pressione abbiamo in questo caso un'ulteriore variabile, la composizione. Per non complicare troppo la trattazione, ci limitiamo a considerare coppie di liquidi miscibili in tutte le proporzioni e assumiamo che la pressione sia fissata a 1 atm. Di conseguenza, le variabili nel diagramma di stato sono la temperatura e la pressione (Figura 5C.4). Prendiamo in esame solo due fasi: il liquido e il vapore. Dato che la pressione è stata posta uguale a 1 atm, la curva limite tra le due fasi è un grafico del punto di ebollizione in funzione della composizione. L'area al di sopra della curva mostra le temperature a cui il vapore è la fase stabile, per qualsiasi composizione della miscela liquida; analogamente, l'area al di sotto della curva mostra le temperature e le composizioni alle quali la fase più stabile è il liquido.

Il diagramma di stato può essere adattato in modo da mostrare più informazioni. Innanzitutto, consideriamo il miscuglio binario ideale di due liquidi volatili, A e B. A potrebbe essere, per esempio, il benzene, e B il toluene, in quanto tali composti possiedono struttura molecolare simile e formano, di conseguenza, soluzioni quasi ideali. Così stando le cose ciascun componente obbedisce alla legge di Raoult e quindi la sua pressione di vapore è:

$$P_A = x_A(l)\, P_A^\star \quad \text{e} \quad P_B = x_B(l)\, P_B^\star$$

In tali equazioni $x_A(l)$ è la frazione molare di A nel miscuglio e $P_A^\star$ la pressione di vapore di A puro; analogamente $x_B(l)$ è la frazione molare di B nel liquido e $P_B^\star$ la pressione di vapore di B puro (entrambe le pressioni di vapore dipendono dalla temperatura). In base alla legge di Dalton (Capitolo 3C), la pressione di vapore totale, P, è data dalla somma delle due suddette pressioni parziali:

$$P = P_A + P_B = x_A(l)\, P_A^\star + x_B(l)\, P_B^\star$$

Quindi, la pressione di vapore di un miscuglio ideale di due liquidi volatili ha un valore intermedio tra quella delle pressioni di vapore dei due liquidi puri. La pressione di vapore totale (la linea superiore nella Figura 5C.2) può essere calcolata conoscendo le pressioni di vapore parziali alla temperatura di interesse e le rispettive frazioni molari nella miscela. Analogamente, il punto di ebollizione di un miscuglio a composizione nota può essere anch'esso calcolato determinando la temperatura necessaria affinché la pressione di vapore totale sia pari a 1 atm.

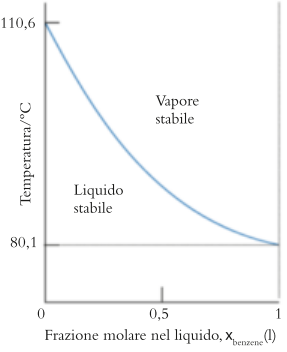


Figura 5C.4 Diagramma temperatura-composizione per il miscuglio di benzene e toluene. La curva mostra la variazione del punto di ebollizione del miscuglio in funzione della composizione.

ESEMPIO 5C.2 **Prevedere la pressione di vapore di un miscuglio di liquidi volatili**

Quando si progetta uno stabilimento chimico, è di vitale importanza conoscere a quali pressioni saranno sottoposte le camere di reazione e le tubature per il trasferimento dei materiali. In alcuni casi, ciò implica conoscere le pressioni di vapore dei liquidi presenti. Quale sarà a 25 °C la pressione di vapore di ciascun componente e la pressione di vapore totale del miscuglio in cui un terzo delle molecole è costituito da benzene e due terzi da toluene ($x_{benzene}(l) = 1/3$ e $x_{toluene}(l) = 2/3$)? Alla temperatura indicata le pressioni di vapore del benzene e del toluene sono rispettivamente 94,6 Torr e 29,1 Torr.

PREVISIONE La pressione di vapore del miscuglio sarà intermedia tra le pressioni di vapore dei liquidi puri, e più vicina a quella del componente più abbondante, che nel caso in esame è il toluene. Dovremmo attenderci un valore compreso tra 29 e 95 Torr, più vicino a 29 Torr.

STRATEGIA Si applica la legge di Raoult per calcolare la pressione di vapore di ciascun componente, poi la legge di Dalton per calcolare la pressione di vapore totale.

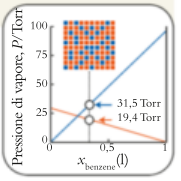
Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che il miscuglio liquido e il suo vapore abbiano comportamento ideale.

RISOLUZIONE

Dalla legge di Raoult nella forma $P_A = x_A(l)\, P_A^\star$ e $P_B = x_B(l)\, P_B^\star$,

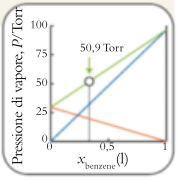
$$P_{benzene} = \tfrac{1}{3}\,(94{,}6\ \text{Torr}) = 31{,}5\ \text{Torr}$$

$$P_{toluene} = \tfrac{2}{3}\,(29{,}1\ \text{Torr}) = 19{,}4\ \text{Torr}$$



Dalla legge di Dalton, $P = P_A + P_B$,

$$P = 31{,}5\ \text{Torr} + 19{,}4\ \text{Torr} = 50{,}9\ \text{Torr}$$



CONCLUSIONE Come previsto, la pressione di vapore della miscela è più vicina a quella del toluene che a quella del benzene.

Autoesame 5C.2A Qual è a 25 °C la pressione di vapore totale di un miscuglio costituito da 3,00 mol C_6H_6 (benzene) e 2,00 mol $C_6H_5CH_3$ (toluene)?

[*Risposta*: 68,4 Torr]

Autoesame 5C.2B Qual è a 25 °C la pressione di vapore totale di un miscuglio costituito da masse uguali di benzene e di toluene?

Esercizi correlati 5C.9, 5C.10

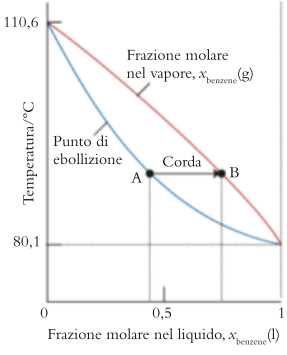


Figura 5C.5 Un diagramma temperatura-composizione più elaborato per il miscuglio di benzene e toluene. La curva inferiore (in blu) mostra la variazione del punto di ebollizione della miscela in funzione della composizione. Corde orizzontali, collegate alla curva superiore (in rosso), mostrano la composizione del vapore in equilibrio con il liquido a ciascun punto di ebollizione. Quindi, per esempio, il punto B denota la composizione del vapore per il miscuglio che bolle nel punto A.

Consideriamo ora la composizione del vapore. Rispetto al liquido, il vapore del miscuglio è più ricco nel componente maggiormente volatile (cioè quello che manifesta la pressione di vapore più elevata). Il benzene, per esempio, è più volatile del toluene, per cui possiamo attenderci che il vapore in equilibrio con la miscela liquida sia più ricco in benzene in confronto a quest'ultima (Figura 5C.5). Se riuscissimo a esprimere la composizione del vapore in funzione di quella del liquido, tale previsione sarebbe confermata.

COME SI FA?

Per esprimere la composizione del vapore in equilibrio con la fase liquida di un miscuglio binario, notiamo che la definizione di pressione parziale ($P_A = x_A P$ per il componente A) e la legge di Dalton ($P = P_A + P_B$) consentono di esprimere la composizione del vapore di una miscela di liquidi A e B in funzione delle pressioni parziali dei componenti:

$$x_A(g) = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

e analogamente per $x_B(g)$. A questo punto, possiamo esprimere la pressione di vapore dei componenti A e B in funzione della composizione del liquido, applicando la legge di Raoult:

$$x_A(g) = \frac{x_A(l)\, P_A^\star}{x_A(l)\, P_A^\star + x_B(l)\, P_B^\star} \overset{x_B = 1 - x_A}{=} \frac{x_A(l)\, P_A^\star}{x_A(l)\, P_A^\star + (1 - x_A(l))\, P_B^\star}$$

Questa espressione correla la composizione del vapore (in funzione della frazione molare di A nel vapore stesso) di un miscuglio binario con la composizione del liquido (in funzione della frazione molare di A nel liquido).

ESEMPIO 5C.3 **Calcolare la pressione del vapore in equilibrio con un miscuglio liquido binario**

Supponete di essere ingegneri chimici, incaricati di progettare uno stabilimento per la separazione degli idrocarburi ottenuti dal petrolio greggio. A tale scopo, è necessario monitorare la composizione delle miscele con cui avete a che fare, sia in fase liquida sia in fase di vapore. Si trovi la frazione molare del benzene, a 25 °C, nel vapore di una soluzione di benzene in toluene nella quale un terzo delle molecole nel liquido sia costituito da benzene. Per i dati vedi Esempio 5C.2.

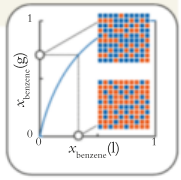
PREVISIONE Il benzene è più volatile del toluene, per cui rispetto al liquido il vapore dovrebbe essere più di ricco in benzene.

RISOLUZIONE

Da $x_A(g) = x_A(l)P_A^\star / \{x_A(l)P_A^\star + (1 - x_A(l))P_B^\star\}$,

$$x_{benzene}(g) = \frac{\frac{1}{3} \times 94{,}6\ \text{Torr}}{\frac{1}{3} \times (94{,}6\ \text{Torr}) + \underbrace{(1 - \frac{1}{3})}_{x_{toluene}(l)} \times (29{,}1\ \text{Torr})}$$

$$= 0{,}619$$



CONCLUSIONE Come previsto il vapore è più ricco in benzene rispetto alla fase liquida, infatti, la frazione molare del benzene nel vapore è quasi il doppio che nel liquido, come mostrato nella Figura 5C.5.

Autoesame 5C.3A (a) Determinate, a 25 °C, la pressione di vapore di una soluzione di toluene in benzene nella quale la frazione molare del benzene sia 0,900. (b) Calcolate le frazioni molari del benzene e del toluene nel vapore.

[*Risposta*: (a) 88,0 Torr; (b) 0,967 e 0,033]

Autoesame 5C.3B (a) Determinate, a 25 °C, la pressione di vapore di una soluzione di toluene in benzene, nella quale la frazione molare del benzene sia 0,500. (b) Calcolate le frazioni molari del benzene e del toluene nel vapore.

Esercizi correlati 5C.11, 5C.12

Il vapore di un miscuglio ideale di due liquidi volatili risulta più ricco nel componente maggiormente volatile rispetto al liquido. Il contributo di ciascun componente alla pressione di vapore totale, e la sua frazione molare nel vapore, possono essere calcolati combinando le leggi di Raoult e di Dalton.

5C.3 La distillazione

La curva superiore nella Figura 5C.5 mostra la composizione del vapore in equilibrio con un miscuglio liquido al punto di ebollizione: è stata costruita con calcoli analoghi a quelli riportati nell'Esempio 5C.2 ma applicati a un gran numero di temperature diverse. La composizione del vapore in equilibrio con il liquido all'ebollizione si ricava semplicemente stabilendo dove la **corda** (la retta orizzontale passante per il punto di ebollizione) interseca la curva superiore. Se, dunque, si riscalda un miscuglio liquido avente la composizione data dalla verticale passante per A nella Figura 5C.5 ($x_{benzene}(l) = 0{,}45$) alla pressione costante di 1 atm, la miscela bollirà alla temperatura corrispondente al punto A. A questa temperatura la composizione del vapore in equilibrio con il liquido è data dal punto B ($x_{benzene}(g) = 0{,}73$).

Quando comincia a bollire un miscuglio di molecole di benzene e di toluene, con $x_{benzene}(l) = 0{,}20$ (punto A nella Figura 5C.6), la composizione iniziale del vapore che si forma è data dal punto B ($x_{benzene}(g) = 0{,}45$). Se dovessimo raffreddare il vapore fino a condensarlo, la prima goccia di vapore condensato, cioè di **distillato**, avrebbe la composizione del vapore e sarebbe quindi più ricca in benzene di quanto non fosse la miscela originaria; perciò, il liquido residuo nel recipiente risulterebbe arricchito in toluene, essendo andato perso più benzene che toluene. La separazione non è eccellente: il distillato contiene ancora molto toluene. Se, tuttavia, prendiamo una goccia del distillato e torniamo a riscaldarla, il liquido ricondensato bollirà alla temperatura indicata dal punto C, e il vapore sovrastante il liquido avrà la composizione D ($x_{benzene}(g) = 0{,}73$), come indica la nuova corda. Si noti che il distillato proveniente da questo se-

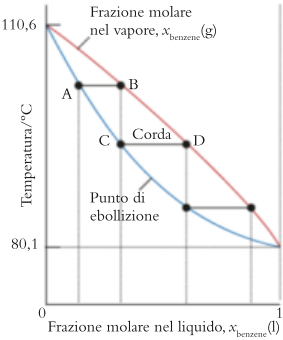


Figura 5C.6 Alcuni stadi della distillazione frazionata di una miscela di due liquidi volatili (benzene e toluene). Il miscuglio originale bolle in A e il suo vapore ha la composizione B. Dopo la condensazione del vapore, il liquido risultante bollirà in C, dando un vapore di composizione D, e così via.

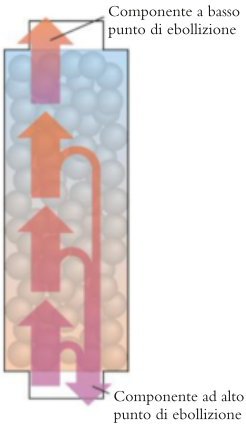


Figura 5C.7 Illustrazione schematica della distillazione frazionata. La temperatura della colonna di frazionamento diminuisce via via che si sale lungo la colonna. Le condensazioni e i ritorni in ebollizione illustrati nella Figura 5C.6 si verificano ad altezza crescente. Il componente meno volatile rientra nella caldaia sottostante la colonna di frazionamento, quello più volatile fuoriesce dalla cima per essere condensato e raccolto.

condo stadio della distillazione è ancora più ricco in benzene rispetto al distillato proveniente dalla prima operazione. Se proseguissimo questa serie di ebollizione, condensazione e nuova ebollizione, finiremmo con l'ottenere una piccolissima quantità di benzene pressoché puro.

Il processo detto **distillazione frazionata**, basato sulla ridistillazione continua, è volto a separare miscugli di liquidi a punto di ebollizione simile, quali il benzene e il toluene: si riscalda la miscela e il vapore generato percorre un'alta colonna riempita di materiale a elevata area superficiale, per esempio perline di vetro (Figura 5C.7). Il vapore comincia a condensare sulle perline vicino al fondo della colonna, ma, continuando il riscaldamento, esso condensa e torna a vaporizzare ripetutamente mentre si innalza; il liquido ricade a gocce nella miscela bollente. Il vapore si arricchisce progressivamente del componente dotato del punto di ebollizione più basso mentre continua a salire lungo la colonna e passa, infine, nel refrigerante. Per esempio, nel caso del miscuglio di benzene e toluene, il distillato finale sarà benzene quasi puro (il più volatile dei componenti), mentre il liquido rimasto nel bollitore sarà toluene quasi puro.

Se il campione originale è costituito da più liquidi volatili, i liquidi componenti compaiono nel distillato come serie di **frazioni**, cioè campioni di distillato che bollono entro specifici campi di temperatura. L'industria fa uso di colonne di frazionamento enormi per separare miscugli complessi come, per esempio, il petrolio greggio (Figura 5C.8). Ci si serve di frazioni volatili come il gas naturale (punto di ebollizione minore di 0 °C), le benzine (che bollono tra 30 °C e 200 °C) e il cherosene (180 °C-325 °C). Le frazioni meno volatili della distillazione si utilizzano come carburanti per i motori diesel (oltre 275 °C). Il residuo della distillazione è l'asfalto, usato per pavimentare le strade.

I liquidi volatili possono essere separati mediante la distillazione frazionata. Liquido e vapore sono in equilibrio in ogni punto della colonna di frazionamento, ma la loro composizione varia con l'altezza. Il risultato è che in cima alla colonna si può allontanare il componente a punto di ebollizione più basso prima che distilli quello che lo segue in ordine di punto di ebollizione.

5C.4 Gli azeotropi

La maggior parte delle miscele liquide non si comporta idealmente, perciò la loro pressione di vapore non segue la legge di Raoult (Figura 5C.9). In questi casi le curve temperatura-composizione si determinano sperimentalmente analizzando la composizione del vapore.

Le deviazioni dalla legge di Raoult si possono correlare con l'**entalpia di mescolamento**, ΔH_{mix}, cioè la differenza di entalpia tra il miscuglio e i com-



Figura 5C.8 L'altezza di questa colonna di frazionamento in una raffineria aiuta a ottenere una buona separazione dei componenti del petrolio. (© Pablo Paul/Alamy.)

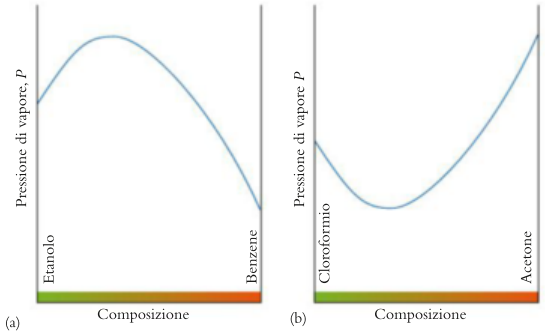


Figura 5C.9 Rappresentazione grafica della variazione della pressione di vapore (a) di un miscuglio di etanolo e benzene, (b) di un miscuglio di acetone e cloroformio. Si vede che nel caso (a) la miscela mostra un massimo della pressione di vapore e quindi manifesta una deviazione positiva dalla legge di Raoult. La miscela della parte (b) presenta un minimo e, di conseguenza, manifesta una deviazione negativa dalla legge di Raoult.

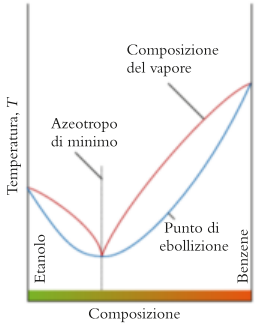


Figura 5C.10 Diagramma composizione-temperatura di un azeotropo di minimo (come etanolo e benzene). Quando si sottopone il miscuglio a distillazione frazionata si ottiene come distillato la miscela azeotropica (più volatile).

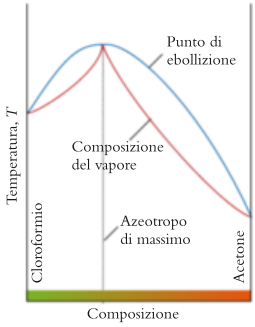


Figura 5C.11 Diagramma composizione-temperatura di un azeotropo di massimo (come acetone e cloroformio). Frazionando tale miscela rimane nel pallone la miscela azeotropica (meno volatile).

ponenti puri. L'entalpia di mescolamento di etanolo e benzene è positiva (il mescolamento è endotermico) poiché le interazioni tra le molecole di etanolo e di benzene sono meno intense rispetto a quelle che si instaurano tra le molecole dei due liquidi puri, e il miscuglio manifesta pressione di vapore più elevata di quella prevedibile in base alla legge di Raoult (una «deviazione positiva»). L'entalpia di mescolamento di acetone e cloroformio è negativa (mescolamento esotermico) poiché le interazioni tra le molecole di acetone e di cloroformio sono più forti di quelle che si instaurano tra le molecole dei due liquidi puri e la miscela manifesta pressione di vapore inferiore a quella prevista dalla legge (una «deviazione negativa»).

Alcune deviazioni dalla legge di Raoult possono rendere difficile la separazione dei liquidi per distillazione. Il diagramma temperatura-composizione relativo ai miscugli etanolo-benzene è mostrato nella Figura 5C.10. Il punto più basso sulla curva formata dai punti di ebollizione indica l'esistenza di un **azeotropo di minimo** (o minimobollente), i cui componenti non si possono separare per distillazione: nella distillazione frazionata non è il componente più volatile del liquido a bollire per primo, bensì la miscela di composizione azeotropica. Il comportamento opposto si registra per un miscuglio di acetone e cloroformio (Figura 5C.11). Questo **azeotropo di massimo** (o massimobollente) bolle a temperatura più elevata di quella dell'uno e dell'altro costituente e individua l'ultima frazione che si può raccogliere che non coincide, quindi, con il componente liquido meno volatile.

I miscugli binari nei quali le forze intermolecolari sono più intense nella soluzione che nell'ambito dei componenti puri manifestano deviazioni positive dalla legge di Raoult; spesso essi danno origine ad azeotropi di minimo. I miscugli nei quali le forze intermolecolari sono più forti che nell'ambito dei componenti puri mostrano deviazioni negative dalla legge di Raoult; spesso formano azeotropi di massimo.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

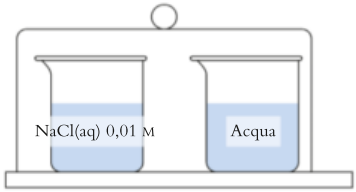
Avete imparato come e perché la presenza di un soluto non volatile abbassa la pressione di vapore. Avete imparato anche come si esprime la pressione di vapore di un liquido in un miscuglio impiegando la legge di Raoult e come la pressione di vapore totale di un miscuglio varia al variare della composizione. Vi è stato spiegato il concetto di soluzione ideale. Avete inoltre visto in che modo il punto di ebollizione di un miscuglio di liquidi volatili varia con la composizione e ora potete capire come funziona il processo della distillazione frazionata. Infine, è stato introdotto il concetto di azeotropo e avete visto in che modo la formazione di azeotropi influisca sul processo di distillazione.

Quali abilità avete acquisito?

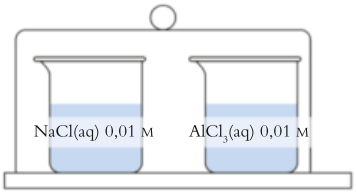
- ☐ **1.** Calcolare la pressione di vapore di un solvente in una soluzione applicando la legge di Raoult (Esempio 5C.1).
- ☐ **2.** Calcolare la pressione di vapore e la composizione del vapore nel caso di un miscuglio di due liquidi (Esempi 5C.2 e 5C.3).
- ☐ **3.** Interpretare un diagramma di stato a due componenti e discutere il processo di distillazione frazionata (Paragrafi 5C.2 e 5C.3).
- ☐ **4.** Spiegare l'esistenza degli azeotropi e le conseguenze della loro formazione (Paragrafo 5C.4).

CAPITOLO 5C Esercizi

5C.1 Due becher, uno contenente NaCl(aq) 0,010 M e l'altro contenente acqua pura, sono chiusi ermeticamente sotto un vaso a campana. Si lasciano i becher fino a quando il vapore acqueo giunge all'equilibrio con i liquidi nel recipiente. All'inizio dell'esperimento il livello del liquido è identico nei due becher, come nell'illustrazione qui sotto. Disegnate il livello del liquido nei due becher dopo il raggiungimento dell'equilibrio. Spiegate le vostre conclusioni.



5C.2 Due becher, uno contenente NaCl(aq) 0,010 M e l'altro contenente $AlCl_3$(aq) 0,010 M, sono chiusi ermeticamente sotto un vaso a campana. Si lasciano i becher fino a quando il vapore acqueo giunge all'equilibrio con i liquidi nel recipiente. All'inizio dell'esperimento il livello del liquido è identico nei due becher, come nell'illustrazione qui sotto. Disegnate il livello del liquido nei due becher dopo il raggiungimento dell'equilibrio. Spiegate le vostre conclusioni.



5C.3 Calcolate la pressione di vapore del solvente in ognuna delle seguenti soluzioni. Consultate la Tabella 5A.2 per avere la pressione di vapore dell'acqua (a) in una soluzione acquosa a 100 °C nella quale la frazione molare del saccarosio sia 0,100; (b) in una soluzione acquosa a 100 °C nella quale la concentrazione del saccarosio sia 0,100 mol·L^{-1}.

5C.4 Qual è la pressione di vapore del solvente in ognuna delle seguenti soluzioni? (a) La frazione molare di glucosio è 0,0316 in una soluzione acquosa a 40 °C; (b) una soluzione acquosa a 23 °C è 0,0240 M in urea, $CO(NH_2)_2$, un non elettrolita. Basatevi sulla Tabella 5A.2 per avere la pressione di vapore dell'acqua a varie temperature.

5C.5 Il benzene, C_6H_6, ha una pressione di vapore di 94,6 Torr a 25 °C. L'aggiunta di un composto non volatile a 0,300 mol C_6H_6(l) a 25 °C causa la diminuzione della pressione di vapore del benzene in soluzione fino a 75,0 Torr. Qual è la quantità (in moli) delle molecole del soluto aggiunte al benzene?

5C.6 Il benzene, C_6H_6, ha una pressione di vapore di 100,0 Torr a 26 °C. L'aggiunta di un composto non volatile a 0,400 mol C_6H_6(l) a 26 °C causa la diminuzione della pressione di vapore del benzene in soluzione fino a 68,0 Torr. Qual è la quantità (in moli) delle molecole del soluto aggiunte al benzene?

5C.7 Discioglendo 8,05 g di un composto incognito X in 100 g di benzene, la pressione di vapore del solvente è diminuita a 26 °C da 100 Torr a 94,8 Torr. Quali sono (a) la frazione molare, (b) la massa molare di X?

5C.8 Il punto di ebollizione normale dell'etanolo è 78,4 °C. Discioglendo in 100 g di etanolo 9,15 g di un non elettrolita solubile, la pressione di vapore della soluzione alla temperatura suddetta è discesa a 7,40 × 10^2 Torr. (a) Qual è la frazione molare dell'etanolo e quale quella del soluto? (b) Qual è la massa molare del soluto?

5C.9 Benzene, C_6H_6, e toluene, $C_6H_5CH_3$, formano una soluzione ideale. A 25 °C la pressione di vapore del benzene è 94,6 Torr, quella del toluene 29,1 Torr. Calcolate la pressione di vapore di ciascun componente a 25 °C e la pressione di vapore totale di un miscuglio costituito da 1,00 mol benzene e 0,400 mol toluene a 25 °C.

5C.10 L'esano, C_6H_{14}, e il cicloesano, C_6H_{12}, formano soluzioni ideali. A 25 °C la pressione di vapore dell'esano è 151 Torr, quella del cicloesano alla stessa temperatura è 98 Torr. Calcolate la pressione di vapore di ciascun componente a 25 °C e la pressione di vapore totale di un miscuglio costituito da 0,400 mol esano e 0,200 mol cicloesano a 25 °C.

5C.11 Benzene, C_6H_6, e toluene, $C_6H_5CH_3$, formano una soluzione ideale. A 25 °C la pressione di vapore del benzene è 94,6 Torr, quella del toluene 29,1 Torr. Calcolate la pressione di vapore totale di ognuna delle seguenti soluzioni e la frazione molare di ciascuna sostanza nella fase vapore sovrastante ogni soluzione a 25 °C: (a) 1,50 mol C_6H_6 mescolate a 0,50 mol $C_6H_5CH_3$; (b) 15,0 g di benzene mescolati con 64,3 g di toluene.

5C.12 L'esano, C_6H_{14}, e il cicloesano, C_6H_{12}, formano soluzioni ideali. A 25 °C la pressione di vapore dell'esano è 151 Torr, quella del cicloesano alla stessa temperatura è

98 Torr. Calcolate la pressione di vapore totale di ognuna delle seguenti soluzioni e la frazione molare di ciascuna sostanza nella fase vapore sovrastante ogni soluzione a 25 °C: (a) 0,25 mol C_6H_{14} mescolate con 0,65 mol C_6H_{12}; (b) 10,0 g di esano mescolati con 10,0 g di cicloesano.

5C.13 L'1,1-dicloroetano, CH_3CHCl_2, presenta a 25 °C pressione di vapore di 228 Torr; alla medesima temperatura l'1,1-diclorotetrafluoroetano, CF_3CCl_2F, ha pressione di vapore 79 Torr. Quale massa di 1,1-dicloroetano si deve mescolare con 100,0 g di 1,1-diclorotetrafluoroetano per ottenere una soluzione la cui pressione di vapore sia 157 Torr a 25 °C? Assumete un comportamento ideale.

5C.14 A 25 °C il butanone, $CH_3CH_2COCH_3$, ha pressione di vapore di 100 Torr; alla stessa temperatura, la pressione di vapore del propanone, CH_3COCH_3, è 222 Torr. Quale massa di propanone si deve mescolare con 350,0 g di butanone per avere una soluzione la cui pressione di vapore sia di 135 Torr? Assumete un comportamento ideale.

5C.15 Quale tra i miscugli seguenti prevedete manifesti deviazione positiva, negativa, o nulla (cioè costituisca una soluzione ideale) dalla legge di Raoult? Giustificate le vostre conclusioni. (a) Metanolo, CH_3OH, ed etanolo, CH_3CH_2OH; (b) HF e H_2O; (c) esano, C_6H_{14}, e H_2O.

5C.16 Quale tra i miscugli seguenti prevedete manifesti deviazione positiva, negativa o nulla (cioè costituisca una soluzione ideale) dalla legge di Raoult? Giustificate le vostre conclusioni. (a) HBr e H_2O; (b) acido formico, HCOOH, e benzene; (c) ciclopentano, C_5H_{10}, e cicloesano, C_6H_{12}.

CAPITOLO 5D
La solubilità

Come si descrivono e si riportano le transizioni di fase?

Che cosa determina la solubilità di una sostanza?

Capitolo 5C Gli equilibri di fase nei sistemi a due componenti → **Capitolo 5D** La solubilità

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La comprensione dei fattori che influenzano la solubilità di una sostanza è fondamentale per operare una scelta dei solventi più appropriati e per valutare il loro impatto sull'ambiente.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo fa uso del concetto di entalpia reticolare (Capitolo 4E) e del ruolo di entalpia ed entropia nel determinare il valore dell'energia libera di Gibbs (Capitolo 4J).

La soluzione più abbondante sulla Terra è costituita dagli oceani, che rappresentano $1{,}4 \times 10^{21}$ kg delle acque di superficie. Tale massa vale 2×10^{8} tonnellate ($1\ t = 10^{3}$ kg) di acqua per abitante, più che sufficiente ad assicurare l'acqua potabile della quale necessita un mondo assetato. L'acqua marina, tuttavia, non si può bere così com'è, a causa dell'elevata concentrazione di sali, specialmente di ioni Na^+ e Cl^- (Tabella 5D.1). La rimozione dall'acqua dei sali disciolti, con opportuni metodi, fornirebbe una grande quantità di acqua potabile, ma affinché ciò sia realizzabile in modo efficiente si deve comprendere in dettaglio la natura delle soluzioni. Inoltre, numerose reazioni chimiche avvengono in soluzione: per questo motivo è importante capire perché alcune sostanze si sciolgono, mentre altre non lo fanno.

Tabella 5D.1
I principali ioni presenti nell'acqua di mare

Elemento	Forma principale	Concentrazione $c/(g \cdot L^{-1})$
Cl	Cl^-	19,0
Na	Na^+	10,5
Mg	Mg^{2+}	1,35
S	SO_4^{2-}	0,89
Ca	Ca^{2+}	0,40
K	K^+	0,38
Br	Br^-	0,065
C	HCO_3^-, H_2CO_3, CO_2	0,028

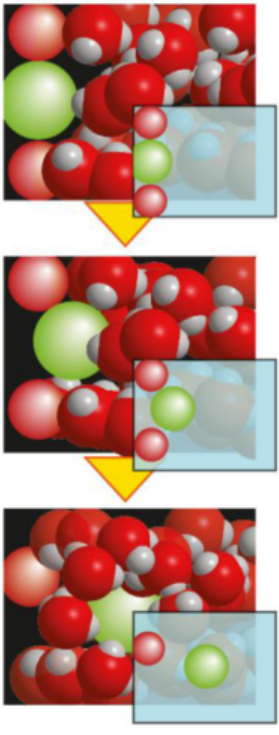


Figura 5D.1 Gli eventi che si svolgono all'interfaccia tra soluto ionico e solvente (acqua). Sono mostrati solo gli ioni dello strato superficiale. Quando gli ioni alla superficie del solido si idratano, si distaccano dal solido e si spostano nella soluzione. Gli inserti a destra mostrano gli ioni da soli.

5D.1 I limiti della solubilità

Cerchiamo di immaginare che cosa vedremmo, a livello molecolare, se potessimo seguire quel che succede quando si aggiunge un cristallo di glucosio, $C_6H_{12}O_6$, a un poco di acqua. All'inizio, le molecole d'acqua poste vicino alla superficie del cristallo incominciano a formare legami a idrogeno con le molecole di glucosio. Di conseguenza, queste molecole superficiali di glucosio vengono attratte all'interno della soluzione da quelle dell'acqua, ma sono anche trattenute dai legami a idrogeno con altre molecole di glucosio. Quando le loro interazioni con le molecole d'acqua sono confrontabili con le interazioni con le altre molecole di glucosio, le molecole superficiali di glucosio abbandonano il cristallo e si disperdono nel solvente, circondandosi di molecole di acqua. Un processo analogo si svolge quando a sciogliersi è un solido ionico. Le molecole dell'acqua, polari, idratano gli ioni (li attorniano, costituendo loro intorno un «guscio di solvente» strettamente legato) e li sottraggono alle forze prevalentemente attrattive del reticolo cristallino (Figura 5D.1). L'agitazione e lo scuotimento accelerano il processo, perché avvicinano più molecole di acqua alla superficie del solido e allontanano gli ioni idratati.



Figura 5D.2 Mescolando un po' di glucosio con 100 mL di acqua, il glucosio si discioglie tutto (a sinistra), ma se ne viene aggiunta una grande quantità, una parte rimane indisciolta e la soluzione risulta satura di glucosio (a destra). (W.H. Freeman; foto di Ken Karp.)

Se a temperatura ambiente aggiungiamo a 100 mL di acqua soltanto una piccola quantità di glucosio, per esempio 2 g, essa si discioglie tutta; invece, se ne aggiungiamo 200 g, una parte rimane indisciolta (Figura 5D.2). La soluzione si dice **satura** quando il solvente ha disciolto tutto il soluto che poteva e una parte di soluto rimane indisciolta. Il soluto ha raggiunto nella soluzione la massima concentrazione possibile, e non se ne può discogliere altro. La **solubilità molare**, *s*, di una sostanza è data dalla sua concentrazione molare nella soluzione satura. In altre parole, la solubilità molare costituisce il limite dell'attitudine del soluto a discogliersi in una data quantità di solvente.

Nella soluzione satura il soluto presente allo stato solido continua a discogliersi, ma a una velocità uguale a quella con la quale il soluto presente in fase liquida rientra in quella solida cosicché la concentrazione rimane pari al suo valore di equilibrio (Figura 5D.3). In altre parole, in una soluzione satura il soluto disciolto e quello indisciolto si trovano in equilibrio dinamico reciproco, dove con «equilibrio dinamico» intendiamo ciò che è stato discusso nel Capitolo 5A.

La solubilità molare di una sostanza è la sua concentrazione molare in soluzione satura. La soluzione satura è quella in cui il soluto disciolto e quello indisciolto sono in equilibrio dinamico l'uno con l'altro e non si può più sciogliere altro soluto.

5D.2 La regola del «simile scioglie simile»

Comprendere le interazioni che hanno luogo all'atto della dissoluzione di un soluto può servire a chiarire alcune questioni pratiche. Supponiamo, per esempio, di dovere eliminare dell'olio che ha macchiato un tessuto. Quale solvente dovremmo scegliere per rimuovere l'unto? È buon criterio la regola del *simile scioglie simile*. Ciò vale a dire che per i composti ionici e polari il miglior solvente sarà generalmente un liquido polare come l'acqua. Viceversa, i liquidi apolari come l'esano e il tetracloroetene, $Cl_2C{=}CCl_2$, sono spesso migliori solventi per i composti apolari, come gli oli idrocarburici, che devono la propria struttura alle forze di London.

Possiamo spiegare la regola del «simile scioglie simile» esaminando le attrazioni tra molecole del soluto e molecole del solvente. Affinché una sostanza si sciolga in un solvente liquido, le attrazioni soluto-soluto devono essere sostituite da quelle soluto-solvente. Ci possiamo attendere che si verifichi la dissoluzione se le nuove interazioni sono simili alle interazioni originarie (Figura 5D.4). Per esempio, quando le principali forze coesive di un soluto sono i legami a idrogeno, è più probabile che il soluto si disciolga in un solvente che forma legami a idrogeno che in altri. Le molecole passeranno in soluzione solo se potranno sostituire i loro forti legami a idrogeno soluto-soluto con i legami a idrogeno so-

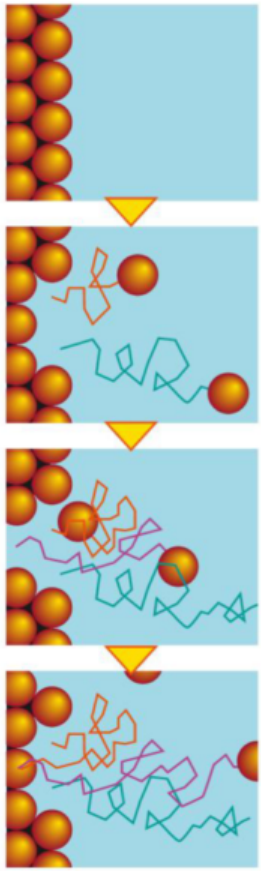


Figura 5D3 Il soluto di una soluzione satura si trova in equilibrio dinamico con il soluto indisciolto. Se potessimo seguire le particelle del soluto (sfere arancioni), le troveremmo talvolta in soluzione e talvolta di nuovo nel solido. Le linee spezzate rappresentano il percorso di singole particelle del soluto. Non sono state rappresentate le molecole del solvente.

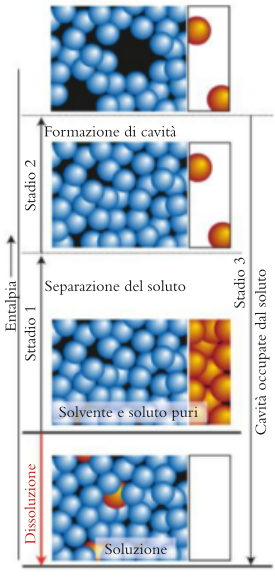


Figura 5D.4 Rappresentazione delle variazioni delle interazioni intermolecolari e dell'energia associata alla formazione di una soluzione diluita. Lo stadio 1 rappresenta la separazione delle molecole del soluto l'una dall'altra. Nello stadio 2 alcune molecole del solvente si separano lasciando cavità nel corpo del solvente stesso. Nello stadio 3 le molecole del soluto vanno a occupare le cavità suddette, processo che libera energia. La variazione di energia complessiva vale la somma dei cambiamenti di energia, indicata dalla freccia rossa. Nel processo di dissoluzione reale questi stadi non si verificano in modo sequenziale.

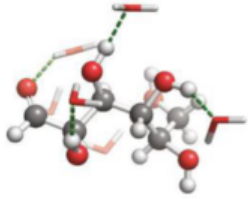


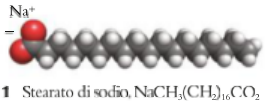
Figura 5D.5 Il glucosio ($C_6H_{12}O_6$) forma legami a idrogeno con l'acqua (linee verdi tratteggiate).

luto-solvente. Il glucosio, per esempio, contiene gruppi —OH capaci di formare legami a idrogeno e facilmente si scioglie in acqua, ma non in esano (Figura 5D.5).

Se le forze coesive principali tra le molecole del soluto sono quelle di London, allora il miglior solvente sarà quello che possa simulare tali forze. Un buon solvente per le sostanze apolari, per esempio, è il solfuro di carbonio, liquido apolare, CS_2. Per lo zolfo esso è un solvente di gran lunga migliore dell'acqua, perché lo zolfo solido è costituito da molecole S_8 tenute insieme da forze di London (Figura 5D.6). Le molecole di zolfo non riescono a penetrare nella struttura dell'acqua, mantenuta fortemente compatta da legami a idrogeno, perché non sono in grado di sostituire tali legami con interazioni di forza comparabile.

L'azione pulente di saponi e detergenti si affida anch'essa alla regola del simile scioglie simile. I saponi sono sali sodici di acidi carbossilici a lunga catena, tra i quali lo stearato di sodio (**1**). I loro anioni possiedono un gruppo polare, il carbossilato (—CO_2^-), il cosiddetto *gruppo di testa*, posto a una estremità di una catena idrocarburica in sé apolare. Il gruppo di testa è **idrofilo**, cioè attrae l'acqua, mentre le «code» idrocarburiche sono **idrofobe**, cioè respingono l'acqua. Dato che il gruppo di testa idrofilo dell'anione tende a disciogliersi nell'acqua, mentre le code idrocarburiche idrofobe tendono a disciogliersi nell'unto, il sapone è molto efficace nell'eliminare l'unto. Le code idrocarburiche affondano nel grumo di unto fino al gruppo di testa, che rimane invece alla superficie del grumo. L'involucro di molecole di sapone, che prende il nome di **micella**, è solubile nell'acqua e in tal modo asporta l'unto (Figura 5D.7).

I saponi sono preparati scaldando l'idrossido di sodio con un grasso come l'olio di cocco, l'olio di oliva o il grasso bovino, che contiene *esteri* del glicerolo e di acidi grassi (vedi Capitolo 11.D). L'idrossido di sodio attacca l'estere e for-



1 Stearato di sodio, $NaCH_3(CH_2)_{16}CO_2$



Figura 5D.6 Lo zolfo, solido formato da molecole apolari, non si discioglie nell'acqua (a sinistra), però si discioglie nel solfuro di carbonio (a destra), nei confronti del quale le molecole S_8 instaurano interazioni di London favorevoli. (© 1989 Clip Clark-Fundamental Photographs.)

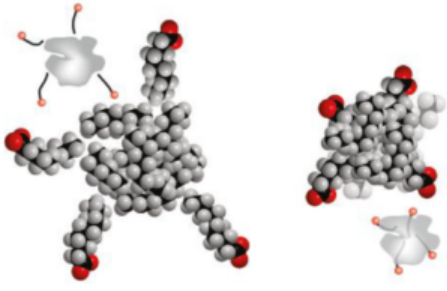


Figura 5D.7 A sinistra le code idrocarburiche di una molecola di sapone o di tensioattivo incominciano a disciogliersi nell'unto. (Accanto ai modelli a spazio pieno si rappresentano schematicamente le molecole di unto come una macchia grigia e le teste polari delle molecole di tensioattivo in rosso.) I gruppi di testa idrofili rimangono sulla superficie, dove possono interagire favorevolmente con l'acqua (a destra). Via via che aumenta il numero delle molecole di tensioattivo disciolte nell'unto, l'intero grumo, che prende il nome di micella, si porta in soluzione nell'acqua e viene eliminato dal lavaggio.

ma il sapone solubile; nel caso del grasso bovino l'acido stearico forma il sapone stearato di sodio. In acqua dura (che contiene ioni Ca^{2+} e Mg^{2+}), però, i saponi formano una schiuma, precipitato impuro e pressoché insolubile di stearati di calcio e di magnesio.

I moderni detergenti in commercio sono miscele che includono addolcitori dell'acqua, come il carbonato di sodio, ed enzimi. Il loro componente più importante è un **tensioattivo**, o *surfattante*. Le molecole dei tensioattivi sono composti organici di struttura e di azione simili a quelle del sapone, ma normalmente contengono nei loro gruppi polari degli atomi di zolfo (**2**). I detergenti sono superiori ai comuni saponi perché non formano precipitati con gli ioni presenti nell'acqua dura.

Un criterio generale per valutare l'idoneità di un solvente è la regola del simile scioglie simile. Saponi e detergenti contengono molecole di tensioattivi che hanno sia regioni idrofile sia regioni idrofobe.



2 Il tipico ione di un tensioattivo

5D.3 Pressione e solubilità dei gas

Quasi tutti gli organismi acquatici si affidano, per respirare, all'ossigeno disciolto. Sebbene le molecole di questo elemento non siano polari, esso si discioglie nell'acqua in piccola quantità, che dipende comunque dalla sua pressione al di sopra della superficie del liquido. Sappiamo che la pressione dei gas è dovuta all'urto delle loro molecole. Quando si introduce un gas in un recipiente che contiene un liquido, le molecole del gas possono infiltrarsi nel liquido come i meteoriti si inabissano nell'oceano. Dato che la velocità con cui le molecole del gas colpiscono il liquido aumenta con la pressione del gas, è prevedibile che anche la solubilità del gas, cioè la concentrazione molare corrispondente all'equilibrio tra gas disciolto e gas libero, cresca al crescere della pressione. Nel caso in cui il gas sovrastante il liquido sia un miscuglio (come l'aria), la solubilità di ciascun componente dipenderà dalla rispettiva pressione parziale (Figura 5D.8).

Le rette della Figura 5D.8 mostrano che *la solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale, P*. Questa osservazione è stata compiuta per la prima volta nel 1801 dal chimico inglese William Henry, e oggi è conosciuta come **legge di Henry**. Abitualmente la legge è scritta nella forma

$$s = k_H P \qquad (1)$$

La costante k_H, detta **costante di Henry**, dipende dall'identità del gas e del solvente e dalla temperatura (Tabella 5D.2).

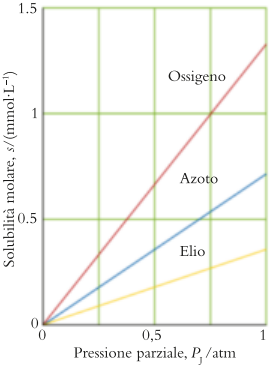


Figura 5D.8 La variazione della solubilità molare dei gas ossigeno, azoto ed elio con la pressione parziale. Si noti che la solubilità di ognuno dei gas raddoppia con il raddoppiare della pressione parziale.

ESEMPIO 5D.1 **Il calcolo della solubilità di un gas in un liquido**

Uno studioso dell'ambiente deve conoscere i limiti teorici della quantità di ossigeno che l'acqua può portare in soluzione, allo scopo di monitorare la capacità dell'acqua disponibile in natura di sostenere la vita. Verificate che la concentrazione di ossigeno nelle acque lacustri sia normalmente adeguata a sostenere la vita acquatica, che esige una concentrazione di O_2 non inferiore a 0,13 mmol·L^{-1}. A livello del mare la pressione parziale dell'ossigeno è 0,21 atm.

PREVISIONE Sappiamo che in circostanze normali nelle acque lacustri sono presenti forme di vita, per cui la concentrazione critica dovrebbe essere raggiunta.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 1 per calcolare la concentrazione dell'ossigeno.

RISOLUZIONE

Da $s = k_H P$,

$$s = (1{,}3 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·atm}^{-1}) \times (0{,}21\ \text{atm})$$
$$= 2{,}7 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$$

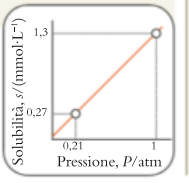


Tabella 5D.2
Valori della costante di Henry per i gas disciolti in acqua a 20 °C

Gas	k_H/(mol·L^{-1}·atm^{-1})
Argon	$1{,}5 \times 10^{-3}$
Aria	$7{,}9 \times 10^{-4}$
Azoto	$7{,}0 \times 10^{-4}$
Diossido di carbonio	$2{,}3 \times 10^{-2}$
Elio	$3{,}7 \times 10^{-4}$
Idrogeno	$8{,}5 \times 10^{-4}$
Neon	$5{,}0 \times 10^{-4}$
Ossigeno	$1{,}3 \times 10^{-3}$

CONCLUSIONE La concentrazione molare di O_2 è 0,27 mmol·L^{-1}, più che adeguata per alimentare la vita acquatica.

Autoesame 5D.1A In corrispondenza di un lago alpino alla quota di 2900 m la pressione parziale dell'ossigeno è di 0,14 atm. Qual è la solubilità molare dell'ossigeno nelle acque di quel lago a 20 °C?

[*Risposta*: 0,18 mmol·L^{-1}]

Autoesame 5D.1B Sulla base dei dati forniti dalla Tabella 5D.2 calcolate la quantità (in moli) di CO_2 che si disciogliererebbe in tanta acqua da formare 900 mL di soluzione a 20 °C se la pressione parziale di CO_2 fosse 1,00 atm.

Esercizi correlati 5D.5, 5D.6

La solubilità di un gas è proporzionale alla sua pressione parziale, perché l'aumento della pressione corrisponde a quello della velocità alla quale le molecole di gas colpiscono la superficie del solvente.

5D.4 La temperatura e la solubilità

La maggior parte delle sostanze si discioglie più velocemente alle temperature elevate che a quelle basse. Tuttavia, ciò non vuol dire necessariamente che alle alte temperature esse siano più solubili, cioè che raggiungano una maggiore concentrazione di soluto. In un certo numero di casi accade anzi che a temperatura più elevata la solubilità sia inferiore; occorre perciò distinguere l'effetto della temperatura sulla *velocità* di un processo da quello che essa esercita sul risultato finale.

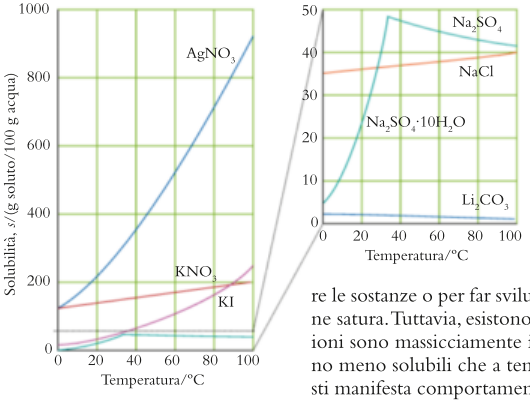


Figura 5D.9 La variazione con la temperatura della solubilità di sei sostanze nell'acqua. Il grafico a destra è espanso verticalmente per mostrare più chiaramente la variazione di solubilità di quattro composti ionici.

In prossimità della temperatura ambiente, la maggior parte dei gas risulta meno solubile in acqua all'aumentare della temperatura; è per questo che nell'acqua fredda presa dal rubinetto e lasciata a riposare in una stanza tiepida compaiono minuscole bollicine: sono bolle piene dell'aria che vi si trovava disciolta quando l'acqua era più fredda, e che fuoriesce dalla soluzione ora che la temperatura è aumentata. Al contrario, la maggior parte dei solidi ionici e molecolari è più solubile in acqua calda che in acqua fredda (Figura 5D.9). In laboratorio mettiamo a frutto tale caratteristica per disciogliere le sostanze o per far sviluppare cristalli raffreddando lentamente una soluzione satura. Tuttavia, esistono alcuni solidi ionici, come il carbonato di litio, i cui ioni sono massicciamente idratati in acqua, e quindi a temperature elevate sono meno solubili che a temperature più basse. Un piccolo numero di composti manifesta comportamento misto. Per esempio, la solubilità del solfato di sodio decaidrato aumenta fino a 32 °C per poi diminuire a temperatura superiore.

La velocità di dissoluzione, ma non necessariamente la solubilità di una sostanza, aumenta con l'aumentare della temperatura. La maggior parte dei gas è meno solubile in acqua calda che in acqua fredda; i solidi mostrano un comportamento più vario.

5D.5 La termodinamica della dissoluzione

La variazione di entalpia molare che accompagna la dissoluzione di una sostanza è detta **entalpia di dissoluzione**, ΔH_{sol}, e si può misurare per via calorimetrica registrando il calore ceduto o assorbito quando la sostanza in esame si scioglie a pressione costante. Nelle soluzioni concentrate, tuttavia, le particelle del soluto interagiscono tra loro oltre che con il solvente, e ciò influisce sull'entalpia. Per isolare le interazioni soluto-solvente si riportano normalmente i dati sotto forma di **entalpia di dissoluzione limite**, la variazione di entalpia che accom-

Tabella 5D.3

Entalpie di dissoluzione limite, ΔH_{sol}/(kJ·mol^{-1}), a 25 °C*

	Anione							
Catione	fluoruro	cloruro	bromuro	ioduro	idrossido	carbonato	solfato	nitrato
Litio	+4,9	−37,0	−48,8	−63,3	−23,6	−18,2	−2,7	−29,8
Sodio	+1,9	+3,9	−0,6	−7,5	−44,5	−26,7	+20,4	−2,4
Potassio	−17,7	+17,2	+19,9	+20,3	−57,1	−30,9	+34,9	+23,8
Ammonio	−1,2	+14,8	+16,0	+13,7	–	–	+25,7	+6,6
Argento	−22,5	+65,5	+84,4	+112,2	–	+41,8	+22,6	+17,8
Magnesio	−12,6	−160,0	−185,6	−213,2	+2,3	−25,3	−90,9	−91,2
Calcio	+11,5	−81,3	−103,1	−119,7	−16,7	−13,1	−19,2	−18,0
Alluminio	−27	−329	−368	−385	–	–	–	−350

* Il valore di entalpia di dissoluzione limite ΔH_{sol} relativo allo ioduro di argento, per esempio, è il dato collocato all'intersezione tra la riga corrispondente all'argento e la colonna corrispondente allo ioduro, cioè +112,2 kJ·mol^{-1} .

pagna la formazione di una soluzione estremamente diluita nella quale le interazioni soluto-soluto siano trascurabili (Tabella 5D.3). Dai dati si deduce che alcuni solidi, come il cloruro di litio, si dissolvono esotermicamente, con rilascio di calore, mentre altri, come il nitrato di ammonio, si dissolvono endotermicamente, cioè con assorbimento di calore.

Per capire l'andamento dei valori della Tabella 5D.3, possiamo pensare che la dissoluzione costituisca un processo in due fasi (Figura 5D.10). Nella prima fase ipotetica immagineremo che gli ioni si separino dal solido dando origine a un gas di ioni. La variazione di entalpia molare che accompagna questa fase altamente endotermica corrisponde all'entalpia reticolare, ΔH_L, del solido (vedi Capitolo 2A e Tabella 4E.1). L'entalpia reticolare del cloruro di sodio (787 kJ·mol^{-1}), per esempio, coincide con l'entalpia molare del processo NaCl(s) → Na^+(g) + Cl^-(g). Come si è spiegato nel Capitolo 2A, i composti costituiti da ioni piccoli di carica elevata (per esempio Mg^{2+} e O^{2-}) sono fortemente coesi, per cui la demolizione del loro reticolo richiede una grande quantità di energia. Composti di questo tipo manifestano ovviamente entalpia reticolare elevata. Invece, i composti costituiti da ioni grandi a carica bassa, come lo ioduro di potassio, sono sede di forze attrattive deboli e, corrispondentemente, presentano entalpia reticolare bassa.

Nella seconda fase ipotetica immagineremo che gli ioni allo stato gassoso penetrino nell'acqua e diano origine alla soluzione finale. L'entalpia molare di questo processo prende il nome di **entalpia di idratazione**, ΔH_{idr}, del composto (Tabella 5D.4). Le entalpie di idratazione sono negative e comparabili con quelle reticolari degli stessi composti. Nel caso del cloruro di sodio, per esempio, l'entalpia di idratazione, variazione molare di entalpia del processo Na^+(g) + Cl^-(g) → Na^+(aq) + Cl^-(aq) è −784 kJ·mol^{-1}: è una quantità di energia sufficiente affinché 1 g di NaCl (in forma di gas degli ioni Na^+ e Cl^-) innalzi di quasi 50 °C la temperatura di 100 mL di acqua. Per i composti ionici l'idratazione è sempre esotermica, grazie al sorgere di interazioni ione-dipolo tra molecole di acqua e ioni. È esotermica anche per molecole capaci di formare legami a idrogeno con l'acqua, quali il saccarosio, il glucosio, l'acetone e l'etanolo.

Riuniamo ora le due fasi del processo di dissoluzione e calcoliamo l'entalpia complessiva: $\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{idr}$. Introducendo i dati numerici, l'entalpia di

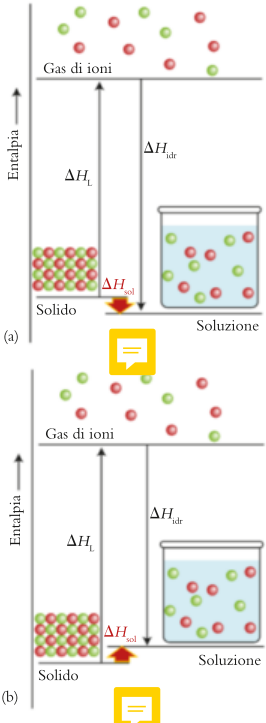


Figura 5D.10 L'entalpia di dissoluzione, ΔH_{sol}, è la somma della variazione di entalpia che accompagna la separazione delle molecole o degli ioni del soluto (l'entalpia reticolare, ΔH_L; stadio 1 della Figura 5D.4) e della variazione di entalpia associata all'idratazione delle particelle disciolte, ΔH_{idr} (stadi 2 e 3 della Figura 5D.4). Il risultato è finemente bilanciato: (a) in certi casi il processo risulta esotermico; (b) in altri è endotermico. Per i soluti gassosi l'entalpia reticolare è nulla, essendo le loro molecole già ampiamente separate.

Tabella 5D.4

Entalpia di idratazione limite, ΔH_{idr}/(kJ·mol^{-1}), a 25 °C, di alcuni alogenuri*

	Anione			
Catione	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
H^+	−1613	−1470	−1439	−1426
Li^+	−1041	−898	−867	−854
Na^+	−927	−784	−753	−740
K^+	−844	−701	−670	−657
Ag^+	−993	−850	−819	−806
Ca^{2+}	–	−2337	–	–

* Il valore all'intersezione tra la colonna intestata Cl^- e la riga intestata Na^+, per esempio, fornisce la variazione di entalpia di idratazione ΔH_{idr} per NaCl, −784 kJ·mol^{-1}, relativa al processo Na^+(g) + Cl^- (g) → Na^+(aq) + Cl^-(aq); i valori riportati si applicano a soluzioni estremamente diluite.

dissoluzione limite del cloruro di sodio corrispondente al processo $NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ risulta

$$\Delta H_{sol} = \overbrace{787\ kJ{\cdot}mol^{-1}}^{\text{entalpia reticolare}} - \overbrace{784\ kJ{\cdot}mol^{-1}}^{\text{entalpia di idratazione}} = \overbrace{+3\ kJ{\cdot}mol^{-1}}^{\text{entalpia di dissoluzione}}$$

Dato che l'entalpia di dissoluzione è positiva, quando il solido si discioglie si verifica un afflusso netto di energia sotto forma di calore; quindi, il cloruro di sodio si discioglie endotermicamente, ma solo in misura di 3 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Come mostra l'esempio, la variazione complessiva dell'entalpia dipende da un equilibrio delicatissimo tra entalpia reticolare ed entalpia di idratazione.

Riflessione Perché il cloruro di sodio si scioglie in acqua spontaneamente, benché la dissoluzione sia endotermica?

Carica elevata e piccolo raggio ionico concorrono entrambi a giustificare una elevata entalpia di idratazione, ma le stesse proprietà determinano anche un'alta entalpia reticolare. Perciò è difficile azzardare previsioni attendibili circa la solubilità basandosi solamente sul raggio ionico e sull'entità della carica. Il meglio che si possa fare è sfruttare tali proprietà per spiegare quello che oggettivamente si osserva. Tenendo presenti tali limitazioni possiamo cominciare a comprendere il comportamento di alcune sostanze di uso comune e le proprietà di certi minerali. Per esempio, i nitrati comprendono anioni grandi di carica unitaria, quindi danno luogo a entalpie reticolari basse; al contrario, la loro entalpia di idratazione è grande perché gli anioni nitrato possono formare legami a idrogeno con l'acqua. La conseguenza è che li si rinviene raramente nei depositi minerali del suolo, perché si disciolgono nell'acqua che percola attraverso i terreni e asporta le sostanze solubili. Gli ioni carbonato sono grandi pressappoco quanto gli ioni nitrato, ma la loro carica è doppia; la conseguenza è che la loro entalpia reticolare è maggiore, ed è molto più difficile strappare gli ioni a solidi come il calcare (carbonato di calcio). Gli ioni idrogenocarbonato (bicarbonato, HCO_3^-) possiedono una sola carica e i loro sali sono più solubili dei carbonati.

La differenza di solubilità tra carbonati e bicarbonati giustifica il comportamento dell'«acqua dura», cioè dell'acqua che contiene disciolti sali di calcio e di magnesio. L'acqua dura trae origine da quella piovana, che discioglie il diossido di carbonio dell'atmosfera e genera soluzioni diluitissime di acido carbonico:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

Attraversando i terreni e scorrendovi sopra, l'acido carbonico reagisce con il carbonato di calcio del calcare (o gesso), e forma il più solubile bicarbonato:

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq)$$

Queste due reazioni si invertono quando in una pentola o nei bollitori industriali si riscalda acqua contenente $Ca(HCO_3)_2$:

$$Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Il diossido di carbonio si allontana e il carbonato di calcio si deposita come *incrostazione*, insolubile.

Un'entalpia di soluzione negativa comporta che, quando una sostanza si discioglie, si liberi energia. Tuttavia, per valutare se a temperatura e a pressione costanti la dissoluzione sia spontanea, occorre considerare la variazione dell'energia libera, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e non semplicemente quella dell'entalpia; ciò vuol dire che occorre tener conto anche dell'entropia del sistema.

Normalmente, quando si discioglie un solido ordinato, il disordine è destinato ad aumentare (**Figura 5D.11**), per cui, nella maggior parte dei casi, è prevedibile che, nel momento in cui si forma la soluzione, l'entropia del sistema aumenti. Il valore positivo di $T\Delta S$ fa sì che l'aumento del disordine fornisca un contributo di segno negativo a ΔG. Se ΔH è negativo si può esser certi che nel complesso anche ΔG lo sarà, quindi ci si può attendere che la maggior parte delle sostanze che manifestano entalpia di soluzione negativa siano solubili.

In certi casi l'entropia del sistema si abbassa con il formarsi della soluzione, perché le molecole del solvente danno origine a strutture «a gabbia» intorno a

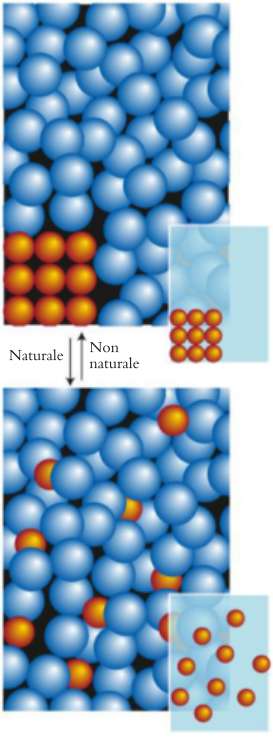


Figura 5D.11 La dissoluzione di un solido è un processo naturale che si accompagna di solito a un aumento del disordine, ma per decidere se il processo sia spontaneo, occorre tener conto anche dei simultanei cambiamenti a carico dell'ambiente. Gli inserti mostrano solo le particelle del soluto.

quelle del soluto. Ne deriva un ΔS negativo, perciò il contributo a ΔG del termine $-T\Delta S$ sarà positivo. Quindi, anche se ΔH è negativo, ΔG potrebbe essere positivo. In altri termini, anche nel caso in cui sia ceduta energia all'ambiente, l'aumento di entropia dell'ambiente può non esser sufficiente a prevalere sulla diminuzione di entropia del sistema, che è costituito dal soluto e dal solvente. In tal caso, la sostanza non si scioglierà. È questa la ragione per cui alcuni idrocarburi, come l'eptano, risultano insolubili nell'acqua pur avendo un'entalpia di soluzione debolmente negativa.

Se ΔH è positivo, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ può essere negativo solo se $T\Delta S$ è positivo e maggiore di ΔH. Una sostanza a entalpia di soluzione altamente positiva è probabile risulti insolubile, in quanto l'entropia dell'ambiente può diminuire così tanto, quando quest'ultimo libera energia cedendola alla soluzione, che la dissoluzione corrisponde a una diminuzione complessiva di disordine.

La comprensione dei contributi all'energia libera di dissoluzione aiuta a spiegare la dipendenza termica della solubilità. L'energia libera diviene più negativa e favorevole alla dissoluzione quando la temperatura aumenta, solo se ΔS è positivo. Per la maggior parte delle sostanze ioniche, la dissoluzione porta proprio a un aumento di entropia del sistema e queste sostanze sono più solubili a temperature più elevate (vedi Figura 5D.9). Quando un gas si discioglie in un liquido, invece, le sue molecole vanno a occupare uno spazio molto minore per cui vi è una considerevole diminuzione di entropia del sistema. In tali casi, $-T\Delta S$ è positivo e di conseguenza un aumento della temperatura determina un innalzamento di ΔG e la dissoluzione ne viene ostacolata.

Dato che ΔG per la dissoluzione di un soluto dipende dalla sua concentrazione, anche se a bassa concentrazione ΔG è negativo, può divenire positivo a concentrazione elevata (Figura 5D.12). Il soluto si discioglierà spontaneamente fino a quando $\Delta G = 0$. A quel punto il soluto disciolto e indisciolto sono in equilibrio: la soluzione è satura.

L'entalpia di dissoluzione in una soluzione diluita può essere espressa come somma dell'entalpia reticolare e dell'entalpia di idratazione del composto considerato. La dissoluzione dipende dall'equilibrio tra la variazione di entropia della soluzione e la variazione di entropia dell'ambiente.

Si ricordi che ΔG è una misura della variazione complessiva dell'entropia: a temperatura e a pressione costanti ΔS indica la variazione di entropia del sistema, e $-\Delta H/T$ quella dell'ambiente (Capitolo 4J).

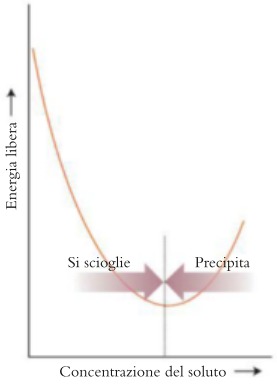


Figura 5D.12 A basse concentrazioni del soluto la dissoluzione si accompagna alla diminuzione dell'energia libera del sistema, quindi è spontanea. A concentrazioni elevate la dissoluzione comporta l'aumento dell'energia libera, per cui diviene spontaneo il processo inverso, la precipitazione. La concentrazione della soluzione satura corrisponde allo stato di minima energia libera alla temperatura in esame.

5D.6 I colloidi

Un **colloide** è una *dispersione* di particelle di piccole dimensioni (da 1 nm a 1 μm di diametro) in un solvente. Le particelle colloidali sono molto più grandi della maggior parte delle molecole ma troppo piccole per essere apprezzate al microscopio ottico. Come conseguenza, i colloidi esibiscono proprietà intermedie tra quelle delle soluzioni e quelle dei miscugli eterogenei. Le piccole particelle conferiscono al colloide un aspetto omogeneo, ma sono sufficientemente grandi da diffondere la luce. La diffusione della luce spiega il colore bianco e non trasparente del latte e il fatto che i raggi laser siano più visibili in un cielo nebbioso, fumoso o nuvoloso piuttosto che in un cielo limpido e asciutto (Figura 5D.13). Molti cibi sono colloidi, come lo sono le argille, il fumo e i fluidi delle cellule viventi.

I colloidi si classificano in base alle fasi che li costituiscono (Tabella 5D.5). Se sono sospensioni di solidi in liquidi prendono il nome di **sol**, se di un liquido in un altro, si chiamano **emulsioni**. Per fare un esempio, l'acqua fangosa è un sol nel quale minuscole scaglie di argilla sono sospese nell'acqua; la maionese è un'emulsione di goccioline di acqua in un olio vegetale. La **schiuma** è una sospensione di gas in un liquido o in un solido. La gommapiuma, il polistirolo e gli aerogel (schiume ceramiche isolanti che hanno densità molto bassa, simile quella dell'aria; vedi «Interludio» p. 257) sono schiume. Le zeoliti (Capitolo 7E) sono un tipo di schiuma solida nel quale le dimensioni delle aperture sono comparabili con quelle delle molecole.



Figura 5D.13 I raggi laser sono invisibili, però è possibile riconoscerli se attraversano un ambiente polveroso, fumoso o nebbioso, perché la luce viene diffusa dalle particelle sospese nell'aria. (© graeme hall snaps/Alamy.)

Tabella 5D.5
La classificazione dei colloidi*

Fase dispersa	Mezzo disperdente	Denominazione tecnica	Esempi
Solido	gas	aerosol	fumo
Liquido	gas	aerosol	lacca per capelli, foschia, nebbia
Solido	liquido	sol o gel	inchiostro da stampa, vernici
Liquido	liquido	emulsione	latte, maionese
Gas	liquido	schiuma	schiuma per estintori
Solido	solido	dispersione solida	vetro di rubino (Au in vetro); alcune leghe
Liquido	solido	emulsione solida	bitume per pavimentazione; gelato
Gas	solido	schiuma solida	schiuma isolante

* Basata su R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, vol. 1, Oxford, Oxford University Press, 1987.

Un'**emulsione solida** è una sospensione di un liquido o di una fase solida in un solido. Per esempio, le opali sono emulsioni solide che si formano quando la silice parzialmente idratata colma gli interstizi tra microsfere strettamente impacchettate di aggregati silicei. I dessert alla gelatina sono un tipo di emulsione detto **gel**, che è morbido, però mantiene la forma. Le emulsioni fotografiche sono gel che contengono anche particelle colloidali solide di materiali fotosensibili quali il bromuro d'argento.

In ambiente acquoso i colloidi possono essere distinti in idrofili e idrofobi, a seconda della forza delle interazioni intermolecolari tra la sostanza sospesa e l'acqua. Le sospensioni dei grassi in acqua (per esempio il latte) e dell'acqua nei grassi (per esempio la maionese e le creme per le mani) sono colloidi idrofobi, perché le molecole dei grassi hanno scarsa attrazione per l'acqua. Gel e budini sono esempi di colloidi idrofili; le macromolecole delle proteine nella gelatina e l'amido nei budini possiedono numerosi gruppi idrofili che attraggono l'acqua. Le molecole proteiche giganti della gelatina si svolgono in acqua calda, e i loro numerosi gruppi polari instaurano legami a idrogeno con l'acqua. Quando il miscuglio si raffredda le catene proteiche tornano a congiungersi, ma ora sono intrecciate a formare una trama tridimensionale che intrappola molte molecole di acqua, di zucchero, di coloranti e di aromi. Il risultato è un gel: una trama aperta di catene proteiche che trattiene l'acqua entro una struttura solida flessibile.

Molti precipitati, come $Fe(OH)_3$, formano inizialmente una sospensione colloidale. Le minuscole particelle sono trattenute dal sedimentare a opera del **moto browniano**, il movimento generato dal costante bombardamento delle molecole di solvente. Il sol è ulteriormente stabilizzato dall'adsorbimento di ioni alla superficie delle particelle. Questi attraggono uno strato di molecole di acqua che impedisce alle particelle di aderire le une alle altre.

I **materiali biomimetici** sono realizzati prendendo come modello materiali naturali. Gel o polimeri flessibili che riprendono membrane e tessuti naturali sono materiali biomimetici dalle proprietà ragguardevoli. Tensioattivi detti *fosfolipidi* si rinvengono nei grassi e costituiscono le membrane delle cellule viventi. Queste molecole sono cristalli liquidi simili a molecole di sapone. Le membrane delle cellule viventi sono costituite da un doppio strato di molecole fosfolipidiche allineate, con le loro code idrocarburiche rivolte verso l'interno e le teste polari rivolte verso le superfici esterne della membrana (Figura 5D.14). Questa struttura separa il contenuto della cellula dal fluido intercellulare.

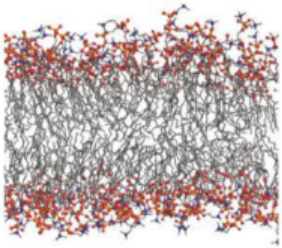


Figura 5D.14 La sezione trasversale della parete di un liposoma, una minuscola sacca racchiusa da una membrana a doppio strato formata da molecole di fosfolipidi, simili a tensioattivi. (Dati da Biocomputing Group, University of Calgary.)
Animazione 5D.14

I colloidi sono sospensioni di particelle troppo piccole per essere visibili al microscopio ma abbastanza grandi da diffondere la luce.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le sostanze sono, in generale, più solubili in solventi che presentano forze intermolecolari simili. La solubilità dipende dal bilancio tra le variazioni di entropia nel sistema e nell'ambiente. Ora conoscete la legge di Henry e l'effetto della temperatura sulle solubilità dei gas. Avete visto il ruolo dell'entalpia reticolare e di idratazione nel determinare se la dissoluzione sarà esotermica o endotermica, e avete compreso il ruolo dell'entropia nel processo

di dissoluzione. Inoltre, vi è stata presentata la natura delle sospensioni colloidali e delle membrane cellulari.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Definire il termine solubilità (Paragrafo 5D.1).
- ☐ **2.** Prevedere le solubilità relative sulla base della polarità molecolare (Paragrafo 5D.2).
- ☐ **3.** Enunciare la legge di Henry e applicarla al calcolo della solubilità di un gas (Esempio 5D.3).
- ☐ **4.** Interpretare l'entalpia di dissoluzione in funzione dell'entalpia reticolare e dell'entalpia di idratazione (Paragrafo 5D.5).
- ☐ **5.** Discutere gli aspetti termodinamici della dissoluzione in funzione dei contributi di entalpia ed entropia (Paragrafo 5D.5).
- ☐ **6.** Identificare i colloidi e descrivere le loro proprietà (Paragrafo 5D.6).

CAPITOLO 5D Esercizi

5D.1 Quale, tra il benzene e l'acqua, sarebbe il miglior solvente per le sostanze indicate? (a) KCl; (b) CCl_4; (c) CH_3COOH.

5D.2 Quale, tra l'acqua e il tetraclorometano, sarebbe il miglior solvente per le sostanze indicate? (a) NH_3; (b) HNO_3; (c) N_2.

5D.3 I gruppi seguenti si rinvengono in alcune molecole organiche. Quali sono idrofili e quali idrofobi? (a) —NH_2; (b) —CH_3; (c) —Br; (d) —COOH.

5D.4 I gruppi seguenti si rinvengono in alcune molecole organiche. Quali sono idrofili e quali idrofobi? (a) —OH; (b) —CH_2CH_3; (c) —$CONH_2$; (d) —Cl.

5D.5 Indicate la solubilità molare in acqua di (a) O_2 a 50 kPa; (b) CO_2 a 500 Torr; (c) CO_2 a 0,10 atm. La temperatura è in tutti i casi di 20 °C e la pressione è quella parziale del gas considerato. Basatevi sui dati della Tabella 5D.2.

5D.6 Calcolate la solubilità in acqua (milligrammi/litro) di (a) aria a 0,80 atm; (b) He a 0,80 atm; (c) He a 36 kPa. La temperatura è in tutti i casi di 20 °C e la pressione è quella parziale del gas considerato. Basatevi sui dati della Tabella 5D.2.

5D.7 La minima concentrazione in massa di ossigeno necessaria ad alimentare la vita dei pesci è 4 $mg{\cdot}L^{-1}$. Supponete che la densità dell'acqua lacustre sia 1,00 $g{\cdot}mL^{-1}$ ed esprimete tale concentrazione in parti per milione (equivalente a mg di O_2 per kg di acqua, $mg{\cdot}kg^{-1}$). (b) Qual è la pressione parziale minima di O_2 che assicurerebbe la minima concentrazione ponderale di ossigeno in acqua che può sostenere la vita dei pesci a 20 °C? (c) Qual è la pressione atmosferica minima in grado di assicurare la suddetta pressione parziale, supponendo che l'ossigeno eserciti circa il 21% della pressione atmosferica? Vedi Tabella 5D.2.

5D.8 Il volume del sangue circolante nell'organismo di un subacqueo è 6,00 L. Di tale volume le cellule ematiche costituiscono circa il 55%, e il rimanente 45% è la soluzione acquosa detta plasma. Qual è il massimo volume di azoto, misurato a 1,00 atm e 37 °C, che potrebbe disciogliersi nel plasma del subacqueo alla profondità di 93 m, quando la pressione raggiunge 10,0 atm? (Si tratta del volume che, ove il subacqueo risalisse troppo velocemente, abbandonerebbe improvvisamente la soluzione causando la dolorosa e rischiosa sindrome detta embolia gassosa.) Supponete che la costante di Henry dell'azoto a 37 °C (temperatura corporea) sia $5{,}8 \times 10^{-4}$ $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}atm^{-1}$.

5D.9 Il gas diossido di carbonio, disciolto in un campione di acqua dentro un recipiente parzialmente pieno e chiuso ermeticamente, ha raggiunto l'equilibrio con la sua pressione parziale nell'aria sovrastante la soluzione. Spiegate che cosa succede alla solubilità del CO_2 se (a) si raddoppia la pressione parziale di CO_2 aggiungendone altro; (b) si raddoppia la pressione totale del gas sovrastante il liquido aggiungendo altro azoto.

5D.10 Spiegate che cosa succede alla solubilità del CO_2 dell'Esercizio 5D.9, (a) se si aumenta la pressione parziale di $CO_2(g)$ comprimendo il gas fino a un terzo del volume iniziale; (b) se si eleva la temperatura.

5D.11 Una bevanda analcolica si prepara disciogliendo CO_2 gassoso alla pressione di 3,60 atm in una soluzione aromatizzata e chiudendo ermeticamente il tutto in una lattina di alluminio a 20 °C. Quale quantità (in moli) di CO_2 è presente in una lattina da 420 mL della bevanda? A 20 °C la costante di Henry per CO_2 è $2{,}3 \times 10^{-2}$ $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}atm^{-1}$.

5D.12 Una bevanda analcolica si prepara disciogliendo CO_2 gassoso alla pressione di 4,00 atm in una soluzione aromatizzata e chiudendo ermeticamente il tutto in una lattina di alluminio a 20 °C. Quale quantità (in moli) di CO_2 è presente in una lattina da 360 mL della bevanda? A 20 °C la costante di Henry per CO_2 è $2{,}3 \times 10^{-2}$ $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}atm^{-1}$.

5D.13 Nell'acqua il solfato di litio si scioglie esotermicamente. (a) L'entalpia di dissoluzione di Li_2SO_4 è positiva o negativa? (b) Scrivete l'equazione chimica del processo di dissoluzione. (c) Per il solfato di litio è maggiore l'entalpia reticolare o l'entalpia di idratazione?

5D.14 L'entalpia di dissoluzione in acqua del nitrato di ammonio è positiva. (a) NH_4NO_3 si scioglie esotermicamente o endotermicamente? (b) Scrivete l'equazione chimica del processo di dissoluzione. (c) Per NH_4NO_3 è maggiore l'entalpia reticolare o l'entalpia di idratazione?

5D.15 Calcolate il calore emesso o assorbito sciogliendo in 100 g di acqua 10,0 g di (a) NaCl; (b) NaI; (c) $AlCl_3$; (d) NH_4NO_3. Supponete che la capacità termica delle soluzioni sia sempre $4{,}18\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}$ e che siano applicabili le entalpie di dissoluzione della Tabella 5D.3.

5D.16 Determinate la variazione della temperatura quando si sciolgono in 100 g di acqua 4,00 g di (a) KCl, (b) $MgBr_2$; (c) KNO_3; (d) NaOH. Supponete che la capacità termica delle soluzioni sia sempre 4,18 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ e che siano applicabili le entalpie di dissoluzione della Tabella 5D.3.

5D.17 Distinguete una schiuma da un sol e fornite almeno un esempio dell'una e dell'altro.

5D.18 Distinguete un'emulsione da un gel e fornite almeno un esempio dell'una e dell'altro.

5D.19 Alcune sospensioni colloidali sembrano a prima vista delle soluzioni. Quale procedimento rapido e semplice si potrebbe seguire per distinguere i colloidi dalle soluzioni?

5D.20 I budini contengono un elevato numero di molecole di amido che addensano il miscuglio secondo un meccanismo simile a quello della gelatina. Quale tra le seguenti è la migliore descrizione del processo di addensamento del budino? Motivate la vostra scelta. (a) Le molecole di amido sono insolubili in acqua e precipitano se mescolate con essa. (b) I filamenti formati dalle molecole di amido si congiungono gli uni agli altri formando legami covalenti. (c) Le molecole di amido formano legami a idrogeno con l'acqua generando una struttura reticolare che ingloba acqua. (d) Le molecole d'acqua idratano le molecole di amido nel budino e il calore di idratazione decompone l'amido.

CAPITOLO 5E
La molalità

Quali sono i modi alternativi per esprimere la concentrazione?

Come e perché i soluti influenzano le proprietà di una soluzione?

Capitolo 5E La molalità → **Capitolo 5F** Le proprietà colligative

Sono tre le misure di concentrazione che tornano particolarmente utili nello studio delle soluzioni. Per un soluto J:

- la concentrazione molare, comunemente detta molarità e denotata c_J o [J];
- la frazione molare, denotata x_J;
- la molalità, denotata b_J.

Inoltre, soprattutto negli studi ambientali, la concentrazione delle sostanze è spesso riportata in parti per milione (ppm) o parti per miliardo (ppb). Per esempio, se vi sono 25 molecole di inquinante in una soluzione acquosa formata da un milione di molecole, allora si dirà che tale inquinante è presente in concentrazione di 25 ppm. Quando la concentrazione è espressa in parti per milione, è importante indicare le unità impiegate nei calcoli. La concentrazione espressa come parti per milioni in volume (microlitri di soluto per litro) è spesso indicata ppmv oppure ppm (v/v). Quando la concentrazione è espressa come parti per milione in massa (milligrammi per kilogrammo, o microgrammi per grammo), è denotata ppm (m/m).

La concentrazione molare (molarità) è stata introdotta nei *Fondamenti* G: è la quantità di molecole di soluto (espressa in moli) divisa per il volume della soluzione (in litri):

$$c = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} \qquad (1)$$

La molarità è comunemente riportata in moli per litro (mol·L^{-1}). È utile definire il suo valore «standard» come $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}.

La frazione molare e la molalità sono importanti nel senso che si riferiscono ai numeri relativi di molecole di soluto e di solvente. La frazione molare è stata introdotta nel Capitolo 4C, dove è stata definita come il rapporto tra la quantità (in moli) di una specie e la quantità totale di tutte le specie presenti in un miscuglio:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \qquad n = n_A + n_B + \ldots \qquad (2)$$

La **molalità**, b, di un soluto – l'argomento principale di questo capitolo – è la quantità di soluto (in moli) presente in una soluzione diviso la massa del solvente (in kg):

$$b = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}} \qquad (3)$$

È utile sapere che... i *simboli* IUPAC per la molalità sono m o b; qui preferiamo utilizzare l'ultimo per evitare confusioni con il simbolo m già utilizzato per la massa (come nell'Equazione 3). Le *unità* di misura della molalità sono moli di soluto per kilogrammo di solvente (mol·kg^{-1}); queste unità si denotano generalmente, sebbene in modo non ufficiale, m: per esempio, $NiSO_4$(aq) 1 m, e si leggono «molale». Trattandosi di contesti differenti, è poco probabile che m per molalità sia confusa con m per metri.

Al pari della frazione molare, ma diversamente dalla molarità, la molarità è indipendente dalla temperatura. Si noti il ruolo assegnato al *solvente* nella definizione: per preparare la soluzione di $NiSO_4$(aq) 1 m si discioglierà 1 mol $NiSO_4$ in 1 kg di acqua (**Figura 5E.1**). Per preparare la soluzione di $NiSO_4$(aq) 1 M si discioglierà 1 mol $NiSO_4$ in acqua sufficiente a ottenere 1 L di soluzione.

Riflessione Perché la molarità non è indipendente dalla temperatura?

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Talvolta è necessario dare rilievo al numero relativo di molecole di un soluto e di un solvente in una soluzione: la molalità ci fornisce una misura.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo conoscere la definizione di concentrazione molare (molarità *Fondamenti* G) e frazione molare (Capitolo 3C).

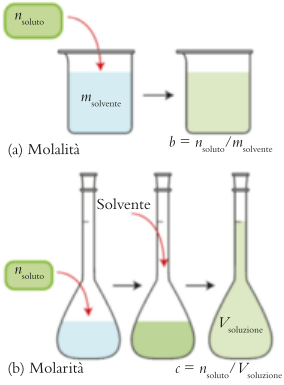


Figura 5E.1 (a) Per preparare una soluzione di molalità data, si aggiunge l'opportuna quantità di soluto, n_{soluto}, a una massa nota di solvente, $m_{solvente}$; ne deriva: $b = n_{soluto}/m_{solvente}$. (b) Per preparare una soluzione di molarità data, l'opportuna quantità di soluto, n_{soluto}, viene disciolta in una piccola quantità di solvente, poi si aggiunge solvente fino a che il volume della soluzione è $V_{soluzione}$; a quel punto, $c = n_{soluto}/V_{soluzione}$.

ESEMPIO 5E.1 **Il calcolo della molalità di un soluto**

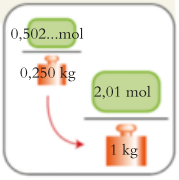
Supponete di essere studiosi di scienza dell'alimentazione che stanno analizzando il contributo di diversi zuccheri all'obesità, nella speranza di identificarne uno che sia dotato di un alto potere dolcificante, ma abbia un basso contenuto calorico. Qual è la molalità del fruttosio ($C_6H_{12}O_6$, 180,15 g · mol^{-1}) in una soluzione preparata disciogliendo 90,5 g di fruttosio in 250 g di acqua?

STRATEGIA Si converte la massa del fruttosio in moli di $C_6H_{12}O_6$, si esprime la massa di acqua in kilogrammi e si divide la quantità di soluto per la massa del solvente.

RISOLUZIONE

Da $b_{soluto} = n_{soluto}/m_{solvente}$ e $n_{soluto} = m_{soluto}/M_{soluto}$, si ricava $b = (m_{soluto}/M_{soluto})/\ m_{solvente}$

$$b(C_6H_{12}O_6) = \frac{\overbrace{(90{,}5\text{ g})}^{m_{soluto}}/\overbrace{(180{,}15\text{ g·mol}^{-1})}^{M_{soluto}}}{\underbrace{0{,}250\text{ kg}}_{m_{solvente}}} = 2{,}01\text{ mol·kg}^{-1}$$



Si riporta la molalità come $C_6H_{12}O_6$ (aq) 2,01 m.

Autoesame 5E.1A Calcolate la molalità di $ZnCl_2$ in una soluzione preparata disciogliendo 4,11 g di $ZnCl_2$ in 150 g di acqua.

[*Risposta*: 0,201 mol·kg^{-1}]

Autoesame 5E.1B Calcolate la molalità di $KClO_3$ in una soluzione preparata disciogliendo 7,36 g di $KClO_3$ in 200 g di acqua.

Esercizi correlati 5E.1, 5E.2

IN PRATICA... **5E.1** **Come si utilizza la molalità**

Il fondamento concettuale

La molalità del soluto è la sua concentrazione in moli per kilogrammo di solvente. Il suo valore è indipendente dalla temperatura ed è direttamente proporzionale al numero relativo di molecole del soluto e del solvente nella soluzione. Per convertire la molarità in molalità, si nota che la prima è definita in termini di volume di soluzione; pertanto, occorre conoscere la densità della soluzione, per convertire quel volume complessivo in massa del solvente presente.

Il procedimento

Quando si lavora con la molalità è utile ricordare la sua definizione ($b_{soluto} = n_{soluto}/m_{solvente}$). Le espressioni che ricaveremo di seguito sono riepilogate nella Tabella 5E.1.

1. Ricavare la massa di soluto in una data massa di solvente dalla molalità

Fase 1 Si calcola la quantità di molecole del soluto, n_{soluto}, presenti in una data massa di solvente, $m_{solvente}$, convertendo la massa di solvente da grammi a kilogrammi, se necessario, e riordinando l'equazione che definisce la molalità (Equazione 3) in

$$n_{soluto} = b_{soluto} \times m_{solvente}$$

Fase 2 Con l'ausilio della massa molare del soluto, M_{soluto}, si ricava la massa di questo dalla sua quantità:

$$m_{soluto} = n_{soluto}M_{soluto} = bm_{solvente}M_{soluto}$$

Una nota sulle unità di misura: la molalità, di norma, è riportata in moli per kilogrammo (mol·kg^{-1}). Se $m_{solvente}$ è espressa in kilogrammi e M_{soluto} in grammi per mole (g·mol^{-1}), si ottiene m_{soluto} espressa in grammi: (mol·kg^{-1}) × kg × (g·mol^{-1}) = g.

2. Calcolare la molalità dalla frazione molare

Fase 1 Consideriamo una soluzione composta da una quantità totale di molecole, n. Se la frazione molare del soluto è x_{soluto}, la quantità di molecole del soluto presenti è

$$n_{soluto} = x_{soluto} \times n$$

Fase 2 Se c'è un solo soluto, la frazione molare delle molecole del solvente è $1 - x_{soluto}$. La quantità di molecole del solvente presenti in 1 mol di molecole complessive è allora $n_{solvente} = (1 - x_{soluto})n$. Si converte questa quantità in massa utilizzando la massa molare del solvente, $M_{solvente}$:

$$m_{solvente} = n_{solvente}\,M_{solvente} = [(1 - x_{soluto})n]\,M_{solvente}$$

Fase 3 Dall'Equazione 3 si ha:

$$b = \frac{x_{soluto}n}{(1 - x_{soluto})\,n\,M_{solvente}} = \frac{x_{soluto}}{(1 - x_{solute})\,M_{solvente}}$$

Una nota sulle unità di misura: la frazione molare x_{soluto} è un numero adimensionale. Pertanto, b ha le stesse unità di $1/M_{solvente}$. Esprimiamo $M_{solvente}$ in kilogrammi per mole (kg·mol^{-1}) dividendo il suo valore, espresso come di consueto in grammi per mole, per il fattore di conversione kg/g = 10^3 (per cui una massa molare di 55 g·mol^{-1} diventa 0,055 kg·mol^{-1}). In questo modo, abbiamo ottenuto b espressa in moli per kilogrammo (mol·kg^{-1}).

Questa espressione può essere riarrangiata per esprimere la frazione molare in termini di molalità:

$$x_{\text{soluto}} = \frac{bM_{\text{solvente}}}{1 + bM_{\text{solvente}}}$$

Una nota sulle unità di misura: con M_{solvente} espressa in kilogrammi per mole ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) e la molalità b espressa in moli per kilogrammo ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), il prodotto bM_{solvente} è adimensionale: ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) × ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) = 1. Di conseguenza, anche x_{soluto} è adimensionale.

L'Esempio 5E.2 mostra come eseguire questa conversione.

3. Calcolare la molalità, data la molarità

La conversione è più complicata perché la molalità è definita in termini di massa del *solvente* mentre la molarità è definita in termini di volume di *soluzione*. Per eseguire la conversione occorre conoscere la densità della soluzione.

Fase 1 Si calcola la massa totale di un certo volume di soluzione, $V_{\text{soluzione}}$, in base alla densità della soluzione, d, (non del solvente), e osservando che la densità è $d = m_{\text{soluzione}}/V_{\text{soluzione}}$.

$$m_{\text{soluzione}} = d \times V_{\text{soluzione}}$$

Fase 2 Dalla definizione della molarità, c, si deduce la quantità di soluto nel volume $V_{\text{soluzione}}$:

$$n_{\text{soluto}} = c \times V_{\text{soluzione}}$$

Si usa la massa molare del soluto per convertire questa quantità nella massa di soluto presente:

$$m_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}}M_{\text{soluto}} = c \times V_{\text{soluzione}} \times M_{\text{soluto}}$$

Fase 3 Si sottrae la massa del soluto (fase 2) da quella totale (fase 1), per determinare la massa del solvente presente nella soluzione;

$$m_{\text{solvente}} = m_{\text{soluzione}} - m_{\text{soluto}} = dV_{\text{soluzione}} - cV_{\text{soluzione}}M_{\text{soluto}} = (d - cM_{\text{soluto}})V_{\text{soluzione}}$$

Fase 4 La molalità, in base all'Equazione 3 ($b_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}}/m_{\text{solvente}}$), è allora:

$$b = \frac{cV_{\text{soluzione}}}{(d - cM_{\text{soluto}})V_{\text{soluzione}}} = \frac{c}{d - cM_{\text{soluto}}}$$

Una nota sulle unità di misura: dato che la molarità c è espressa in moli per litro ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e il volume della soluzione in litri (L), il prodotto $cV_{\text{soluzione}}$ ha come unità le moli: ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) × L = mol. Con la massa molare in kilogrammi per mole ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), il prodotto cM_{soluto} al denominatore risulta espresso in kilogrammi per litro: ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ×($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) = $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$. La densità, di norma, si esprime in grammi per centimetro cubo, oppure – il che è equivalente – in grammi per millilitro ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); numericamente, ciò corrisponde a kilogrammi per litro (dato che $1\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = \text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$). Il termine $d - cM_{\text{soluto}}$ è quindi espresso in kilogrammi per litro ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$) e le unità del prodotto $(d - cM_{\text{soluto}})V_{\text{soluzione}}$ sono i kilogrammi: ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$) × L = kg. Ne risulta che il valore di b è espresso in moli per kilogrammo (il numeratore $cV_{\text{soluzione}}$ è in moli e il denominatore è in kilogrammi, il che fornisce $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). L'ultima equazione può essere ulteriormente riarrangiata il che dà molarità in funzione della molalità:

$$c = \frac{bd}{1 + bM_{\text{soluto}}}$$

Una nota sulle unità di misura: dato che la molalità è espressa in moli per kilogrammo ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), il prodotto bd risulta in moli per litro: ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) × ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$) = $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Essendo poi la massa molare in kilogrammi per mole ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), al denominatore il prodotto bM_{soluto} risulta adimensionale: ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) × ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) = 1. Di conseguenza, c ha le stesse unità di bd, e cioè le moli per litro ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

L'Esempio 5E.3 mostra come eseguire questa conversione.

Tabella 5E.1
Relazioni tra frazione molare, molarità e molalità*

Conversione	Espressione
Quantità di soluto presente a partire dalla molalità	$n_{\text{soluto}} = bm_{\text{solvente}}$
Massa di soluto presente a partire dalla molalità	$m_{\text{soluto}} = bm_{\text{solvente}}M_{\text{soluto}}$
Molalità dalla frazione molare	$b = \frac{x_{\text{soluto}}}{(1 - x_{\text{soluto}})M_{\text{solvente}}}$
Frazione molare dalla molalità	$x_{\text{soluto}} = \frac{bM_{\text{solvente}}}{1 + bM_{\text{solvente}}}$
Molalità dalla molarità	$b = \frac{c}{d - cM_{\text{soluto}}}$
Molarità dalla molalità	$c = \frac{bd}{1 + bM_{\text{soluto}}}$

* Simboli e unità di misura:
n: quantità (mol); m: massa (kg).
b: molalità ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$); c: molarità (concentrazione molare, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); x: frazione molare (senza unità).
d: densità della soluzione ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = \text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$); M: massa molare ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ESEMPIO 5E.2 **Calcolare la molalità conoscendo la frazione molare**

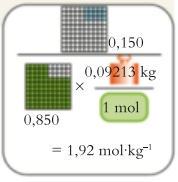
Un collega ha eseguito un esperimento in cui era importante conoscere la frazione molare dei componenti di una soluzione. Volete utilizzare la stessa soluzione, ma per realizzare un altro esperimento per il quale occorre conoscere la molalità del soluto. Qual è la molalità del benzene, C_6H_6, disciolto in toluene, $C_6H_5CH_3$, in una soluzione in cui la frazione molare del benzene è 0,150?

STRATEGIA Si segue il procedimento 2 delineato nell'inserto «In pratica…» 5E.1, facendo attenzione alle note sulle unità di misura.

RISOLUZIONE Una massa molare di 92,13 g·mol^{-1} è equivalente a 0,09213 kg·mol^{-1}.

Da $b = x_{\text{soluto}}/(1 - x_{\text{soluto}})M_{\text{solvente}}$, dove M_{solvente} è espressa in kilogrammi per mole, si ha:

$$b = \frac{0{,}150}{(1 - 0{,}150) \times 0{,}09213 \text{ kg·mol}^{-1}} = 1{,}92 \text{ mol·kg}^{-1}$$



Autoesame 5E.2A Calcolate la molalità del toluene in benzene sapendo che la frazione molare del toluene è 0,150. La massa molare del benzene è 78,11 g·mol^{-1}.

[*Risposta*: 2,26 mol·kg^{-1}]

Autoesame 5E.2B Calcolate la molalità del metanolo in soluzione acquosa, sapendo che la frazione molare del metanolo è 0,250.

Esercizi correlati 5E.3, 5E.4

ESEMPIO 5E.3 **Convertire la molarità in molalità**

Avete preparato una soluzione a molarità nota, ma avete appena realizzato che vi occorre, invece, conoscerne la molalità. Trovate la molalità del saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in una soluzione di $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 1,06 M la cui densità è 1,140 g·mL^{-1}.

PREVISIONE La massa di 1 L di soluzione acquosa è prossima a 1 kg, per cui il valore numerico della molalità è vicino a quello della molarità, ma naturalmente le unità di misura nei due casi sono differenti.

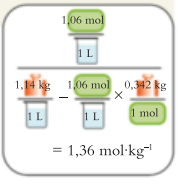
STRATEGIA Si segue il procedimento 3 descritto nell'inserto «In pratica…» 5E.1, facendo attenzione alle note sulle unità di misura.

RISOLUZIONE Si noti che una massa molare di 342,3 g·mol^{-1} è equivalente a 0,3423 kg·mol^{-1}, e che una densità di 1,140 g·mL^{-1} corrisponde a 1,140 kg·L^{-1}.

Da $b = c/(d - cM_{\text{soluto}})$:

$$b = \frac{1{,}06 \text{ mol·L}^{-1}}{1{,}140 \text{ kg·L}^{-1} - \underbrace{1{,}06 \text{ mol·L}^{-1} \times 0{,}3423 \text{ kg·mol}^{-1}}_{0{,}3628\ldots \text{ kg·L}^{-1}}}$$

$$= \frac{1{,}06 \text{ mol·L}^{-1}}{0{,}7771\ldots \text{ kg·L}^{-1}} = 1{,}36 \text{ mol·kg}^{-1}$$



CONCLUSIONE Come previsto, il valore numerico della molalità del saccarosio, 1,36 (in mol·kg^{-1}) è vicino a quello della molarità, 1,06 (in mol·L^{-1}).

Autoesame 5E.3A L'acido di una batteria al piombo è H_2SO_4(aq) 4,27 M e ha densità 1,25 g·cm^{-3}. Quale molalità presenta l'acido solforico nella soluzione?

[*Risposta*: H_2SO_4(aq) 5,14 m]

Autoesame 5E.3B La densità di NaCl(aq) 1,83 M è 1,07 g·cm^{-3}. Qual è la molalità di NaCl nella soluzione?

Esercizi correlati 5E.7, 5E.8

La molalità di un soluto in una soluzione è la quantità (in moli) di soluto diviso la massa (in kilogrammi) di solvente utilizzata per preparare la soluzione.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato come impiegare la molalità quale misura della concentrazione quando è opportuno mettere in evidenza i numeri relativi di molecole di soluto e di solvente, e avete visto come convertirla in molarità e in frazione molare.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la molalità di un soluto (Esempio 5E.1).
- ☐ **2.** Effettuare conversioni tra molalità e frazione molare o molarità («In pratica…» 5E.1 ed Esempi 5E.2 e 5E.3).

CAPITOLO 5E Esercizi

5E.1 Calcolate (a) la molalità del cloruro di sodio in una soluzione preparata disciogliendo 25,0 g di NaCl in 500,0 g di acqua; (b) la massa (in grammi) di NaOH che occorrerebbe mescolare con 345 g di acqua per preparare NaOH(aq) 0,18 m; (c) la molalità dell'urea, $CO(NH_2)_2$, in una soluzione preparata disciogliendo 0,978 g di urea in 285 mL di acqua.

5E.2 Calcolate (a) la molalità di KOH in una soluzione contenente 3,12 g di KOH e 67,0 g di acqua; (b) la massa (in grammi) di glicole etilenico, HOC_2H_4OH, che occorrerebbe aggiungere a 0,74 kg di acqua per preparare HOC_2H_4OH(aq) 0,28 m; (c) la molalità di una soluzione acquosa di HCl al 3,68% in massa.

5E.3 Qual è la molalità del glicole etilenico, $C_2H_6O_2$, in una soluzione impiegata come antigelo, sapendo che la frazione molare del glicole è 0,250?

5E.4 Qual è la molalità dell'acetone, C_3H_6O, in una soluzione acquosa in cui la sua frazione molare è 0,112?

5E.5 La soluzione acquosa di K_3PO_4 al 5,00% in massa presenta densità 1,043 g·cm^{-3}. Determinate (a) la molalità, (b) la molarità del fosfato di potassio nella soluzione.

5E.6 Calcolate la concentrazione di ognuna delle soluzioni seguenti: (a) molalità di 13,63 g di saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$, disciolti in 612 mL di acqua; (b) molalità di CsCl in una soluzione al 10,00% in massa; (c) molalità dell'acetone in una soluzione acquosa nella quale la frazione molare dell'acetone sia 0,197.

5E.7 La densità di una soluzione di NH_3(aq) 14,8 M è 0,901 g·cm^{-3}. Qual è la molalità di NH_3 nella soluzione?

5E.8 La densità di una soluzione di $HClO_4$(aq) 11,7 M è 1,67 g·cm^{-3}. Qual è la molalità di $HClO_4$ nella soluzione?

5E.9 Calcolate la concentrazione di ognuna delle soluzioni seguenti: (a) molalità degli ioni cloruro in una soluzione acquosa di cloruro di magnesio nella quale x_{MgCl_2} sia 0,0120; (b) molalità di 6,75 g di idrossido di sodio disciolti in 325 g di acqua; (c) molalità di HCl(aq) 15,00 M avente densità 1,0745 g·cm^{-3}.

5E.10 Calcolate: (a) la molalità degli ioni cloruro in una soluzione acquosa di cloruro di ferro(III) per la quale sia $x_{FeCl_3} = 0{,}0312$; (b) la molalità degli ioni ossidrile in una soluzione preparata disciogliendo 3,24 g di idrossido di bario in 258 g di acqua; (c) la molalità di NH_3(aq) 12,00 M avente densità 0,9519 g·cm^{-3}.

5E.11 (a) Calcolate la massa di $CaCl_2{\cdot}6H_2O$ necessaria per preparare $CaCl_2$(aq) 0,125 m utilizzando 500 g di acqua. (b) Quale massa di $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ si deve disciogliere in 500 g di acqua per ottenere $NiSO_4$(aq) 0,22 m?

5E.12 La soluzione di H_2SO_4(aq) al 10,0% in massa ha densità 1,07 g·cm^{-3}. (a) Quale volume (in millilitri) di soluzione contiene 8,37 g di H_2SO_4? (b) Qual è la molalità di H_2SO_4 nella soluzione? (c) Qual è la massa (in grammi) di H_2SO_4 in 250 mL di soluzione?

CAPITOLO **5F**

Le proprietà colligative

Quali sono i modi alternativi per esprimere la concentrazione?

Come e perché i soluti influenzano le proprietà di una soluzione?

Capitolo 5E La molalità → **Capitolo 5F** Le proprietà colligative

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'effetto di un soluto sul solvente è un passaggio importante per formulare una descrizione termodinamica degli equilibri fisici e chimici. Inoltre, in pratica, introduce la proprietà dell'osmosi, di grande importanza in ambito biologico, tecnologico e analitico.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo fa uso dell'interpretazione dell'entropia come misura del disordine, trattata nel Capitolo 4F, e della descrizione degli equilibri in termini di energia libera di Gibbs. Impiega inoltre i concetti di molalità (Capitolo 5E)

O Il termine *colligativo* significa «che dipende dall'insieme».

Quando cominciarono a studiare le proprietà fisiche delle soluzioni sotto l'aspetto quantitativo, i chimici scoprirono che alcune proprietà dipendono solo dalle quantità relative di soluto e di solvente, e sono indipendenti dall'identità chimica del soluto. Le proprietà di questo tipo sono dette **proprietà colligative**. In questo capitolo considereremo tre proprietà colligative: l'innalzamento del punto di ebollizione, l'abbassamento del punto di congelamento e l'osmosi. Tutte e tre le proprietà coinvolgono un equilibrio tra due fasi di un solvente oppure (per quanto riguarda l'osmosi) tra due soluzioni di concentrazione differente.

5F.1 Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico

La Figura 5F.1 mostra come varia con la temperatura l'energia libera molare delle fasi liquida e di vapore del solvente. Il grafico traduce la relazione $G_m = H_m + TS_m$, assumendo che H_m e S_m siano costanti.

- A basse temperature, $G_m \approx H_m$, e quindi la retta che rappresenta G_m del vapore si troverà al di sopra di quella del liquido, essendo l'entalpia molare del primo considerevolmente maggiore rispetto a quella del secondo;
- La pendenza della retta è uguale all'entropia molare S_m. Poiché l'entropia molare del vapore è molto più grande di quella del liquido, la retta del vapore ha una pendenza molto più pronunciata di quella del liquido.

La presenza di un soluto nella fase liquida del solvente aumenta l'entropia del solvente, e quindi (in base alla relazione $G_m = H_m + TS_m$) ne diminuisce l'energia libera. Come mostrato nella Figura 5F.1, le curve che rappresentano l'energia libera della soluzione liquida e quella del vapore si intersecano a temperatura più alta di quanto avviene per il solvente puro, quindi in presenza del soluto si innalza il punto di ebollizione. Tale fenomeno è detto **innalzamento ebullioscopico**. L'aumento è generalmente piccolo e di scarsa importanza pratica in ambito scientifico. Per esempio, una soluzione 0,1 M di saccarosio bolle a 100,05 °C.

La Figura 5F.2 mostra come l'energia libera standard molare delle fasi liquida e solida varia con la temperatura. La spiegazione è simile a quella fornita per il grafico del liquido e del suo vapore, ma le differenze tra posizioni e pendenze sono meno pronunciate:

- a basse temperature, $G_m \approx H_m$, e quindi la retta che rappresenta G_m del liquido giace al di sopra di quella del solido (ma non di molto, dato che le entalpie non sono così differenti come per liquido e vapore);

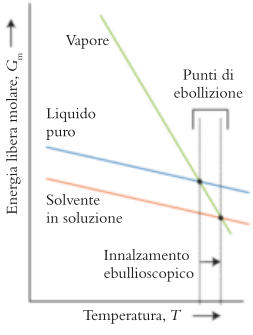


Figura 5F.1 L'energia libera molare di un liquido e quella del suo vapore diminuiscono entrambe con l'aumentare della temperatura; quella del vapore lo fa più decisamente. A temperatura superiore al punto di intersezione tra le due curve (punto di ebollizione) la fase stabile è il vapore. Quando è presente un soluto non volatile, l'energia libera molare del solvente si abbassa (effetto entropico), mentre quella del vapore rimane inalterata. Il punto di intersezione delle due curve si sposta leggermente verso le temperature superiori.

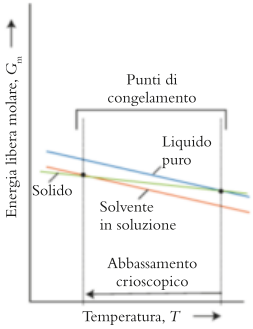


Figura 5F.2 L'energia libera molare delle fasi liquida e solida diminuisce in entrambi i casi con l'aumentare della temperatura, ma quella del liquido lo fa più decisamente. A temperature superiori al punto di intersezione tra le due curve la fase stabile è il liquido. In presenza di un soluto l'energia libera molare del solvente si abbassa (effetto entropico), mentre quella del solido rimane inalterata. Il punto di intersezione delle due curve si sposta verso le temperature inferiori.

- poiché l'entropia molare del liquido è maggiore rispetto a quella del solido, la retta del liquido ha una pendenza più pronunciata di quella del solido (ma non molto dato che le entropie di queste due fasi sono simili).

Come si vede dalla figura, le curve che rappresentano l'energia libera molare delle fasi liquida e solida si intersecano a temperatura inferiore a quella tipica del solvente puro, per cui in presenza del soluto il punto di congelamento si abbassa. Ne deriva un **abbassamento crioscopico**, vale a dire l'abbassamento del punto di congelamento causato dalla presenza di un soluto. Questo fenomeno è di portata maggiore rispetto all'aumento del punto di ebollizione. Per esempio, l'acqua marina congela circa 1 °C al di sotto di quella dolce. Nelle regioni in cui l'inverno è freddo, si sfrutta l'abbassamento crioscopico spargendo sale sulle strade e sui marciapiedi ghiacciati: il sale abbassa la temperatura di congelamento dell'acqua in quanto produce una soluzione. In laboratorio il chimico sfrutta lo stesso effetto per valutare la purezza dei composti solidi: se sono presenti impurezze, il punto di fusione del composto risulta più basso del valore accettato per la sostanza pura.

L'abbassamento crioscopico di una soluzione ideale è proporzionale alla molalità b del soluto. Per una soluzione non elettrolitica

$$\text{abbassamento crioscopico: } \Delta T_f = k_f \times b \qquad \textbf{(1a)}$$

La costante k_f è detta **costante crioscopica** del solvente; è diversa da un solvente all'altro e si deve determinare per via sperimentale (Tabella 5F.1). L'effetto è piuttosto limitato: per esempio nel caso di una soluzione di $C_{12}H_{22}O_{11}$ (aq) (saccarosio) 0,1 m,

$$\text{abbassamento crioscopico} = (1{,}86\ \text{K·kg·mol}^{-1}) \times (0{,}1\ \text{mol·kg}^{-1}) = 0{,}2\ \text{K}$$

Poiché la *diminuzione* del punto di congelamento è di 0,2 K, l'acqua nella soluzione congela a −0,2 °C.

Autoesame 5F.1A Sulla base della Tabella 5F.1 determinate la temperatura di congelamento di una soluzione 0,20 mol·kg^{-1} dell'analgesico codeina, $C_{18}H_{21}NO_3$, in benzene.

[*Risposta*: 4,5 °C]

Autoesame 5F.1B In base ai dati della Tabella 5F.1 determinate la temperatura alla quale congelerà una soluzione 0,050 mol·kg^{-1} dell'insetticida malathion, $C_{10}H_{19}O_6PS_2$, in canfora.

Nelle soluzioni di elettroliti ciascuna unità formula fornisce due o più ioni. Il cloruro di sodio, per esempio, fornisce sciogliendosi ioni Na^+ e Cl^-, ed entram-

Si dice comunemente che il liquido antigelo aggiunto ai motori delle automobili è un esempio dell'abbassamento del punto di congelamento; lo è, ma non si tratta di un effetto colligativo, in quanto la concentrazione è troppo elevata. Le molecole di glicole etilenico ($HOCH_2CH_2OH$, l'additivo più comune) si dispongono tra quelle di acqua e ne impediscono l'associazione per formare il ghiaccio.

Tabella 5F.1
Costanti ebullioscopiche e crioscopiche

Solvente	Punto di congelamento/°C	k_f/(K·kg·mol^{-1})	Punto di ebollizione/°C	k_b/(K·kg·mol^{-1})
Acetone	−95,35	2,40	56,2	1,71
Acqua	0	1,86	100,0	0,51
Benzene	5,5	5,12	80,1	2,53
Canfora	179,8	39,7	204	5,61
Cicloesano	6,5	20,1	80,7	2,79
Fenolo	43	7,27	182	3,04
Naftalene	80,5	6,94	217,7	5,80
Tetracloruro di carbonio	−23	29,8	76,5	4,95

bi questi tipi di ioni concorrono ad abbassare il punto di congelamento. Nelle soluzioni molto diluite i cationi e gli anioni concorrono in modo quasi indipendente, per cui la molalità totale del soluto è due volte quella delle unità formula NaCl. Al posto dell'Equazione 1a scriviamo allora:

$$\text{abbassamento crioscopico} = \Delta T_f = ik_f \times b \qquad \textbf{(1b)}$$

Il **fattore *i* di van't Hoff** si determina sperimentalmente. In una soluzione molto diluita (meno di circa 10^{-3} mol·L^{-1}), quando gli ioni sono tutti indipendenti, $i = 2$ per i sali MX quali NaCl, $i = 3$ per i sali MX_2 come $CaCl_2$, e così via. Per le soluzioni non elettrolitiche diluite $i = 1$. Tuttavia, il fattore i è talmente inaffidabile che è preferibile limitare i calcoli quantitativi concernenti l'abbassamento crioscopico alle sole soluzioni non elettrolitiche, e anche queste devono essere sufficientemente diluite da potersi considerare approssimativamente ideali.

Il fattore i può servire a stabilire la misura nella quale una sostanza si è dissociata in soluzione nei propri ioni. Nelle soluzioni diluite, per esempio, HCl presenta un fattore $i = 1$ nel toluene e $i = 2$ nell'acqua, valori che lasciano intendere come HCl conservi la forma molecolare nel toluene e si deprotoni totalmente nell'acqua (la deprotonazione, perdita di un protone da parte di un acido, è descritta in *Fondamenti* J e verrà trattata più dettagliatamente nel Capitolo 6A). È possibile stimare in questo modo la forza degli acidi deboli in acqua. In una soluzione acquosa di acido debole deprotonato al 5% (il 5% delle molecole dell'acido ha ceduto i protoni) ogni molecola deprotonata dà origine a due ioni, e $i = 0{,}95 + (0{,}05 \times 2) = 1{,}05$.

La **crioscopia** è la determinazione della massa molare di un soluto mediante la misura dell'abbassamento crioscopico che esso provoca una volta disciolto. Spesso come solvente dei composti organici si adopera la canfora, perché presenta costante crioscopica elevata; di conseguenza i soluti ne abbassano il punto di congelamento in misura significativa. Oggigiorno, però, tale procedimento si utilizza raramente, perché i moderni laboratori dispongono di tecniche come la spettrometria di massa, che forniscono risultati di gran lunga più attendibili. Il procedimento si trova illustrato nell'inserto «In pratica…» 5F.1 al termine del Paragrafo 5F.2.

Autoesame 5F.2A Quale quantità (in moli) di ioni è presente in una soluzione diluita che contiene 0,010 mol di Na_2SO_4, assumendo che la dissociazione (separazione degli ioni) sia completa? Fornite una stima del fattore i.

[*Risposta*: 0,030 mol (0,020 mol ioni Na^+ e 0,010 mol ioni SO_4^{2-}]

Autoesame 5F.2B Quale quantità (in moli) di ioni è presente in una soluzione diluita che contiene 0,025 mol di $CoCl_2$, assumendo che la dissociazione sia completa? Fornite una stima del fattore i.

La presenza di un soluto abbassa il punto di congelamento del solvente; se il soluto è non volatile si verifica anche l'innalzamento ebullioscopico. L'abbassamento crioscopico può servire a calcolare la massa molare del soluto. Se questo è un elettrolita, occorre anche tener conto della misura della sua dissociazione o (per un acido) della sua deprotonazione.

5F.2 L'osmosi

Il termine osmosi deriva dal greco e significa «spinta, impulso».

L'**osmosi** è il flusso del solvente attraverso una membrana da una soluzione meno concentrata a una più concentrata. In laboratorio si può dimostrare il fenomeno separando una soluzione dal solvente puro tramite una **membrana semipermeabile**, cioè una membrana che si lascia attraversare solo da determinati tipi di molecole o di ioni (Figura 5F.3). L'acetato di cellulosa, per esempio, lascia passare le molecole dell'acqua, ma non le molecole o gli ioni del soluto, resi voluminosi dall'involucro delle molecole idratanti. All'inizio l'altezza della soluzione e del solvente puro illustrati dalla figura è la stessa, poi però il livello della soluzione dentro il tubo inizia a salire, mentre il solvente puro affluisce nella soluzione attraversando la membrana. All'equilibrio la pressione esercitata dalla colonna di soluzione raggiunge il valore per il quale la velocità di flusso delle molecole at-

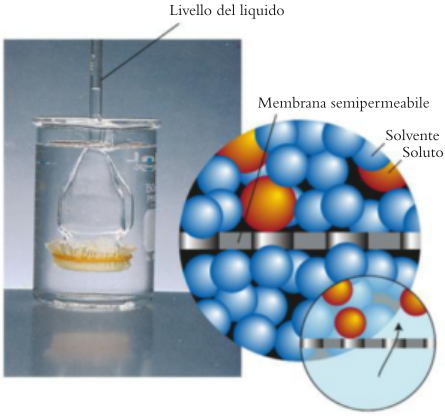


Figura 5F.3 Un esperimento che illustra l'osmosi. Inizialmente il tubo contiene una soluzione di saccarosio e il becher contiene acqua pura; l'altezza iniziale dei due liquidi è la stessa. Al punto qui illustrato l'acqua è passata per osmosi nella soluzione attraverso la membrana, innalzando il livello della soluzione dentro il tubo rispetto a quello dell'acqua pura esterna. L'inserto più grande mostra le molecole del solvente puro (sotto la membrana) che tendono a raggiungere quelle della soluzione (sopra la membrana), perché qui la presenza delle molecole del soluto ha fatto aumentare il disordine. L'inserto più piccolo mostra le sole molecole del soluto; la freccia indica il verso di flusso delle molecole del solvente. (W. H. Freeman, foto di Ken Karp.)

traverso la membrana risulta uguale in entrambi i sensi. La pressione necessaria ad arrestare il flusso del solvente è detta **pressione osmotica**, Π (pi greca maiuscola). Quanto maggiore è la pressione osmotica, tanto maggiore è l'altezza della soluzione necessaria ad annullare il flusso netto. Quando il flusso netto è zero, le due soluzioni si dicono **isotoniche** (cioè, hanno la stessa pressione osmotica).

La vita dipende dall'osmosi. Le cellule biologiche agiscono da membrane semipermeabili che permettono il passaggio all'acqua, alle molecole di piccole dimensioni e agli ioni idrati (Figura 5F.4), ma bloccano le molecole di grandi dimensioni come gli enzimi e le proteine sintetizzate all'interno della cellula. La differenza di concentrazione dei soluti dentro e fuori la cellula genera una pressione osmotica, perciò l'acqua affluisce nella soluzione più concentrata (quella interna), trasportando con sé le piccole molecole dei nutrienti. Contemporaneamente questa assunzione di acqua mantiene turgida la cellula, per cui, se viene meno l'afflusso dell'acqua il turgore si perde e la cellula si disidrata. Nelle piante ciò provoca l'appassimento. Le carni salate sono protette nei confronti dell'aggressione batterica dall'osmosi; in tal caso la soluzione salina concentrata disidrata, e quindi uccide, i batteri, facendo in modo che l'acqua fuoriesca dalle loro cellule. La pressione osmotica, inoltre, è un fattore importante nella progettazione di sistemi per il rilascio dei farmaci che funzionino automaticamente, attraverso la percezione delle necessità dell'organismo (Scheda 5F.1).

La pressione esercitata da una colonna verticale di liquido è proporzionale all'altezza; vedi Equazione 2 del Capitolo 3A ($P = gdh$).



Figura 5F.4 (a) I globuli rossi (o eritrociti) hanno bisogno di trovarsi in una soluzione che abbia la giusta concentrazione di soluto, per poter svolgere le loro funzioni fisiologiche. (b) Se la soluzione è eccessivamente diluita, l'acqua penetra al loro interno e li fa esplodere (lisi). (c) Quando essa è eccessivamente concentrata l'acqua fuoriesce dagli eritrociti, che raggrinziscono. (© CMSP/Custom Medical Stock Photo; tutti i diritti riservati.)

SCHEDA 5F.1 Le frontiere della chimica La somministrazione guidata dei farmaci

Non è facile che i farmaci volti ad alleviare le malattie e il dolore cronico intenso, o ad assicurare i benefici, per esempio, di una terapia ormonale sostitutiva, abbiano tutto l'effetto desiderato, perché, assumendoli per via orale, possono perdere buona parte della loro efficacia a causa delle aspre condizioni opposte loro dall'apparato digerente. Inoltre essi si distribuiscono nell'intero organismo, e non solo là dove sono necessari, causando nel contempo effetti collaterali che possono essere considerevoli. Di recente sono state elaborate tecniche che consentono di indirizzare i farmaci gradualmente in un certo arco di tempo, esattamente verso il sito in cui sono richiesti, e perfino nel momento in cui sono necessari.

I *cerotti transdermici* si applicano sulla pelle. Il farmaco è mescolato con l'adesivo del cerotto e si trova così a contatto con l'epidermide. In un altro tipo di cerotto, il farmaco è incorporato in un gel o in una soluzione (all'interno di un serbatoio) separati dalla pelle per mezzo di una membrana permeabile che controlla la velocità di cessione. La pelle può assorbire numerose sostanze chimiche e quindi anche farmaci quali la nitroglicerina (utilizzata nelle cardiopatie), i derivati della morfina (nei casi di dolori persistenti e gravi), gli estrogeni (nelle terapie sostitutive) o la nicotina (per attenuare i sintomi dell'astinenza da fumo).

Gli *impianti* offrono la possibilità di indirizzare i farmaci per periodi di tempo più lunghi a velocità controllata. Gli impianti sottocutanei consentono di somministrare farmaci psicoattivi, anticoncezionali, antidolorifici e altri farmaci di somministrazione frequente. Gli impianti durano circa un mese, dopodiché vanno asportati o rinnovati, operazione che si effettua senza difficoltà (Figura 1). Quando il sito di somministrazione è critico, gli impianti possono essere posizionati in parti dell'organismo più profonde. Se ne possono collocare, per esempio, nel cervello o nella colonna vertebrale per assicurare l'attenuazione delle sindromi dolorose o per proteggere i neuroni dalla degenerazione. L'impianto è contenuto in un piccolo cilindro poroso attraverso il quale si libera la sostanza medicinale. Alcuni impianti contengono cellule animali viventi modificate geneticamente per produrre ormoni naturali o antidolorifici che si liberano nell'organismo a mano a mano che vengono prodotti (Figura 2). In altri tipi di impianti sono le membrane che assicurano la cessione graduale del farmaco.

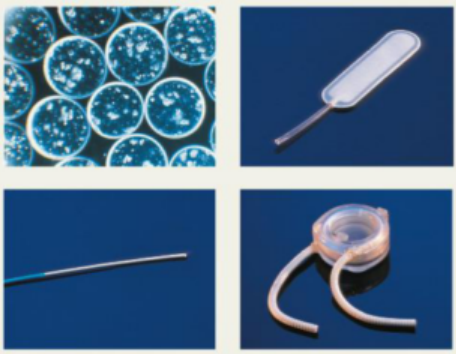


Figura 1 Esempi di impianti usati per inserire cellule viventi nell'organismo. Le cellule producono con continuità enzimi, ormoni o antidolorifici. Spesso l'impianto ha una lunga coda di plastica, una sorta di guinzaglio che permette di estrarlo facilmente. (In alto a sinistra: Patrick Aebischer. In alto a destra e in basso: Sam Ogden Photography.)



Figura 2 Questo impianto contenente cellule vive di criceto è stato inserito nella colonna vertebrale di un paziente per 17 settimane. Dopo averlo rimosso si è constatato che le cellule erano ancora vive e secernevano l'ormone necessario al paziente. (Patrick Aebischer.)

I sistemi di *somministrazione* dei farmaci *a rilascio controllato* riproducono sistemi naturali. Fosfolipidi come quelli che si trovano nelle membrane cellulari (Capitolo 5C) posti in acqua si aggregano spontaneamente in strutture di cristalli liquidi (Capitolo 3G), nelle quali si allineano l'una accanto all'altra lamine costituite da file di molecole. È possibile indurre le lamine a formare *liposomi*, i quali assomigliano alle micelle, ma sono costituiti da un doppio strato di molecole, con le teste polari che si proiettano da entrambe le facce, come nelle membrane cellulari. Quando nella soluzione acquosa in cui i liposomi si formano è presente un farmaco, ne viene incapsulata una parte all'interno di ciascun liposoma. I liposomi possono essere iniettati nell'organismo, dove poi aderiscono solo a certi tipi di cellule, per esempio quelle tumorali. Rispetto alla somministrazione orale o endovenosa occorrono dosaggi minori e gli effetti collaterali sono molto meno rilevanti.

Con le nanotecnologie (Capitolo 3J) si sono realizzate versioni estremamente efficienti di liposomi: minuscole sfere cave del diametro di soli pochi nanometri in grado di contenere capsule di farmaci persino più piccole (Figura 3). Le sfere sono costituite di silice rivestita con nanoparticelle d'oro e se ricoperte di anticorpi possono aggredire cellule tumorali. Essendo sensibili alla luce di specifiche lunghezze d'onda, se irradiate, le sfere si possono scaldare distruggendo il tumore o possono esplodere rilasciando il farmaco contenuto nella capsula direttamente all'interno del tumore.

Sono oggetto di studio i *gel intelligenti* (vedi Scheda 8F.1) per somministrare in modo controllato farmaci il cui dosaggio dev'essere modificato a seconda delle condizioni dell'organismo. Per esempio, la quantità di insulina della quale necessita un soggetto non diabetico viene messa in circolo naturalmente in base alla glicemia. Il soggetto

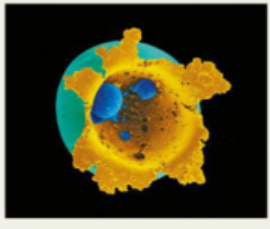


Figura 3 Immagine al microscopio elettronico di una nanosfera che esplode aprendosi e rivelando al suo interno minuscole microcapsule. L'immagine è stata colorata al computer. (David McCarthy/ Science Source.)

(*segue*)

SCHEDA 5F.1 (*continua*)

diabetico, invece, è costretto ad assumere quotidianamente, a orari stabiliti, sempre la stessa quantità. Se la glicemia è già bassa si può verificare una crisi ipoglicemica, e anche il coma. Si sta studiando un sistema di somministrazione dell'insulina che sia sensibile alla glicemia e assicuri il dosaggio corretto nel momento in cui è necessario. Tale sistema sfrutta un gel intelligente nel quale sono state catturate molecole di insulina, e che incorpora nella propria struttura molecole di acido fenilboronico, che attraggono quelle del glucosio, lo zucchero presente nel sangue. Se la glicemia è elevata, un numero crescente di molecole di glucosio aderisce al gel e ne causa il rigonfiamento. Quando il livello di glucosio si innalza oltre una certa soglia, il gel si rigonfia a tal punto che diviene poroso, liberando insulina nel circolo sanguigno.

Come potreste contribuire?

Per realizzare sistemi efficienti di somministrazione guidata dei farmaci è necessario sviluppare sia la ricerca di base sia quella applicata. Soluzioni più innovative possono essere fornite in futuro dalla ricerca di base concernente l'autoassemblaggio delle molecole. La ricerca applicata, a sua volta, può dare benefici immediati. Per esempio, per ogni particolare farmaco si deve progettare il sistema di somministrazione ottimale. Bisogna mettere a punto rivestimenti per impianti o nanosfere atossici e biocompatibili. Occorre aumentare sia la durata del sistema all'interno dell'organismo sia la sua stabilità.

Esercizi correlati: 5.31 5.32

Ulteriori letture

O. C. Farokhzad e R. Langer, «Impact of nanotechnology on drug delivery», *Nano*, vol. 3, 2009, pp. 16–20. C. M. Henry, «Special delivery», *Chemical and Engineering News*, 18 Settembre 2000, pp. 49-64. M. J. Lysaght e P. Aebischer, «Encapsulated cells as therapy», *Scientific American*, Aprile 1999, pp. 76-82. S. Morrissey, «Nanotech meets medicine», *Chemical and Engineering News*, 16 Maggio 2005, p. 30.

L'origine termodinamica dell'osmosi si vede dal fatto che il solvente fluisce fino a quando la sua energia libera molare diviene identica sui due lati della membrana. Un soluto abbassa l'energia libera molare della soluzione al di sotto di quella del solvente puro (aumentando l'entropia), e il solvente tende quindi a passare nella soluzione (Figura 5F.5).

Il medesimo van't Hoff che introdusse il fattore i dimostrò che la pressione osmotica di una soluzione è correlata con la molarità, c, del soluto in soluzione:

$$\Pi = iRTc \qquad (3)$$

dove i è il fattore i di van't Hoff, R la costante dei gas e T la temperatura. Oggi questa espressione va sotto il nome di **equazione di van't Hoff**. Si noti che la pressione osmotica dipende solamente dalla temperatura e dalla concentrazione molare complessiva del soluto. Essa è indipendente dall'identità sia del soluto sia del solvente. Tuttavia, in un dispositivo come quello mostrato nella Figura 5F.3 l'altezza a cui giunge la colonna di solvente dipende dall'identità del solvente, perché dipende dalla sua densità (Figura 5F.6).

L'equazione di van't Hoff consente di determinare la massa molare di un soluto sulla base di misure della pressione osmotica. Tale tecnica, detta **osmometria**, viene impiegata come descritto nell'inserto «In pratica…» 5F.1. L'osmometria è molto sensibile, anche a concentrazioni basse, e una volta veniva comunemente impiegata per determinare grandi masse molari, come quelle dei polimeri e delle proteine

Potreste rimanere perplessi di fronte al fatto che la costante dei gas entri nella descrizione di una proprietà che con i gas non ha a che fare. In realtà, si tratta della costante di Boltzmann, una costante fondamentale e di più ampia applicabilità, «camuffata» nella forma $R = N_A k$ (Capitolo 4G).

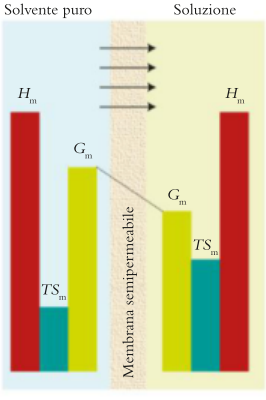


Figura 5F.5 Alla sinistra della membrana semipermeabile c'è il solvente con le sue entalpia, entropia ed energia libera molari caratteristiche. A destra c'è la soluzione; l'energia libera molare del solvente è più bassa nella soluzione (effetto entropico), per cui il solvente tende spontaneamente a fluire dentro la soluzione.

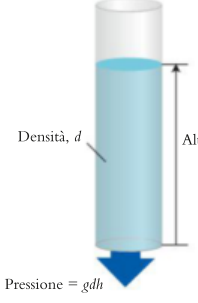


Figura 5F.6 La pressione alla base di una colonna di fluido è uguale al prodotto dell'accelerazione di gravità, g, per la densità del fluido, d, e per l'altezza, h, della colonna.

Autoesame 5F.3A Quale sarà la pressione osmotica di KCl(aq) 0,0100 M a 298 K? (Si assuma $i = 2$.)

[*Risposta*: 0,489 atm]

Autoesame 5F.3B Quale sarà la pressione osmotica di una soluzione di saccarosio 0,120 M a 298 K?

IN PRATICA… **5F.1 Come impiegare le proprietà colligative per la determinazione della massa molare**

Il fondamento concettuale

L'abbassamento del punto di congelamento e la pressione osmotica dipendono entrambi dalla concentrazione complessiva delle particelle del soluto. Di conseguenza, applicando queste proprietà colligative per determinare la quantità di soluto presente, e conoscendo la massa di quest'ultimo, si può ricavare la sua massa molare.

Il procedimento

1. Crioscopia

Fase 1 Si converte l'abbassamento crioscopico osservato, ΔT_f, in molalità del soluto, b (Capitolo 5E), applicando l'Equazione 1b nella forma

$$b = \frac{\Delta T_f}{ik_f}$$

La costante crioscopica è riportata nella Tabella 5F.1.

Fase 2 Si calcola la quantità di soluto nel campione, n_{soluto} (in moli), moltiplicandone la molalità per la massa del solvente (in kilogrammi), $m_{solvente}$:

$$n_{soluto} = b \times m_{solvente}$$

Fase 3 Si determina la massa molare del soluto dividendo la massa di soluto data, m_{soluto} (in grammi), per la quantità in moli calcolata nella fase 2:

$$M_{soluto} = \frac{m_{soluto}}{n_{soluto}}$$

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 5F.1.

2. Osmometria

Fase 1 Si converte la pressione osmotica osservata nella concentrazione molare del soluto (c) scrivendo l'Equazione 3 nella forma

$$c = \frac{\Pi}{iRT}$$

In alcuni casi può essere necessario calcolare la pressione osmotica dall'altezza, h, della soluzione (in un'apparecchiatura come quella della Figura 5F.3) applicando la relazione $\Pi = gdh$, con d densità della soluzione e g accelerazione di gravità (le costanti fondamentali sono riportate alla fine del volume).

Fase 2 Poiché la molarità è definita da $c_{soluto} = n_{soluto}/V$, dove n_{soluto} è la quantità del soluto (in moli) e V è il volume di soluzione (in litri), si calcola la quantità di soluto da:

$$n_{soluto} = cV$$

Fase 3 Si determina la massa molare del soluto dividendo la massa di soluto data, m_{soluto} (in grammi), per la quantità calcolata (fase 2), come nel procedimento seguito per la crioscopia.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 5F.2.

ESEMPIO 5F.1 **La determinazione crioscopica della massa molare**

Nei laboratori moderni, la massa molare viene determinata con strumenti sofisticati. Tuttavia, se non avete disponibilità di queste apparecchiature potete sempre determinare la massa molare con un semplice termometro e una bilancia. Aggiungendo 0,24 g di zolfo a 100 g del solvente tetracloruro di carbonio si abbassa il punto di congelamento del solvente di 0,28 °C. Si sa che lo zolfo esiste in forma di molecola poliatomica. Qual è la massa molare e quale la formula molecolare dello zolfo?

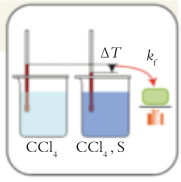
PREVISIONE Dovreste già sapere che lo zolfo ha molecole a forma di corona, di formula S_8.

STRATEGIA Si applica il procedimento di crioscopia dell'inserto «In pratica…» 5F.1. Lo zolfo è un non elettrolita, quindi $i = 1$. Una volta determinata la massa molare della molecola, la si divide per la massa molare degli atomi di zolfo (reperibile nella tavola periodica a p. XVI) per trovare quanti atomi sono presenti in ciascuna molecola.

RISOLUZIONE

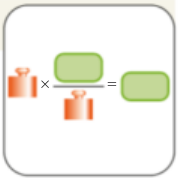
Fase 1 A partire dall'abbassamento crioscopico osservato, ΔT_f, si calcola la molalità del soluto con l'equazione $b = \Delta T_f/ik_f$, ponendo $i = 1$.

$$b = \frac{0{,}28\ \text{K}}{29{,}8\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{0{,}28}{29{,}8}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0{,}0093\ldots\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$



Fase 2 Si calcola la quantità di soluto, n_{soluto} (in moli), presente nel campione moltiplicando la molalità per la massa del solvente, $m_{solvente}$ (in kilogrammi), da $n_{soluto} = bm_{solvente}$:

$$n(S_x) = (0{,}100\ \text{kg}) \times 0{,}0093\ldots\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0{,}00093\ldots\ \text{mol}$$



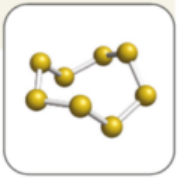
Fase 3 Si determina la massa molare del soluto dividendo la massa di soluto data, m_{soluto} (in grammi), per la quantità in moli calcolata nella fase 2, da $M_{soluto} = m_{soluto}/n_{soluto}$.

$$M(S_x) = \frac{0{,}24\ \text{g}}{0{,}00093\ldots\ \text{mol}} = 2{,}5\ldots \times 10^2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



In base alla massa dello zolfo atomico, 32,1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, si trova il valore di x nella formula molecolare S_x.

$$x = \frac{2{,}5\ldots \times 10^2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{32{,}06\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 8{,}0$$



CONCLUSIONE Si verifica che lo zolfo elementare è composto da molecole S_8.

Autoesame 5F.4A Aggiungendo 250 mg di eugenolo, sostanza responsabile dell'odore dell'essenza di garofano, a 100 g di canfora, si è registrato un abbassamento crioscopico della canfora di 0,62 °C. Calcolate la massa molare dell'eugenolo. [*Risposta*: 1,6 × 10^2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (effettivo: 164,2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]

Autoesame 5F.4B Aggiungendo 200 mg di linalolo, sostanza fragrante estratta dall'essenza di cannella di Ceylon, si è registrato un abbassamento crioscopico della canfora di 0,51 °C. Qual è la massa molare del linalolo?

Esercizi correlati 5F.1, 5F.2

ESEMPIO 5F.2 **L'uso dell'osmometria nella determinazione della massa molare**

L'osmometria è stata largamente impiegata nell'industria dei polimeri perché è una tecnica sensibile, utile per la determinazione delle masse molari enormi delle molecole dei polimeri. Immaginate ora di essere chimici dei polimeri; avete messo a punto un nuovo procedimento per la sintesi del polietilene e desiderate conoscere la massa molare del vostro nuovo materiale. In una soluzione ottenuta disciogliendo 2,20 g di polietilene (PE) in tanto benzene da ricavare 100,0 mL di soluzione si è misurata a 25 °C la pressione osmotica di 1,10 × 10^{-2} atm. Calcolate la massa molare media del polimero, che è un non elettrolita. Il valore trovato sarà una massa molare media, in quanto non tutte le molecole del polimero hanno la stessa lunghezza.

PREVISIONE Poiché in una molecola di polimero vi è un numero elevatissimo di atomi, ci si deve attendere un'elevata massa molare.

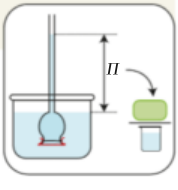
STRATEGIA Si applica il procedimento di osmometria dell'inserto «In pratica…» 5E.1. Poiché il polietilene è un non elettrolita si pone $i = 1$. Si utilizza R nelle unità compatibili con gli altri dati, vale a dire litri e atmosfere.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si converte la pressione osmotica osservata nella concentrazione molare del soluto, c, scrivendo l'Equazione 3 nella forma $c = \Pi / iRT$, con $i = 1$:

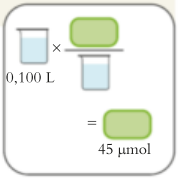
$$c = \frac{1{,}10 \times 10^{-2}\ \text{atm}}{(0{,}0821\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}$$

$$= \frac{1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 4{,}50\ldots \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Fase 2 Si calcola la quantità di molecole di soluto da $n_{soluto} = c_{soluto} \times V$.

$$n(\text{PE}) = (4{,}50\ldots \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0{,}100\ \text{L})$$
$$= 4{,}50\ldots \times 10^{-5}\ \text{mol}$$



Fase 3 Si determina la massa molare del soluto dividendo la massa data di soluto, m_{soluto} (in grammi), per la sua quantità, trovata nella fase 2, da $M_{soluto} = m_{soluto}/n_{soluto}$:

$$M(\text{PE}) = \frac{2{,}20\ \text{g}}{4{,}50\ldots \times 10^{-5}\ \text{mol}} = 4{,}89 \times 10^{4}\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



CONCLUSIONE Si riporta la massa molare come 48,9 kg·mol^{-1}. Come previsto si tratta di un valore molto grande.

Autoesame 5F.5A Una soluzione ottenuta disciogliendo 3,0 g di polistirene in tanto benzene da fornire 150 mL di soluzione ha fornito, a 25 °C, una pressione osmotica di 1,21 kPa. Calcolate la massa molare media del campione di polistirene utilizzato.

[*Risposta*: 41 kg·mol^{-1}]

Autoesame 5F.5B Una soluzione ottenuta disciogliendo 1,50 g di polimetacrilato di metile in tanto metilbenzene da fornire 175 mL di soluzione presenta, a 20 °C, una pressione osmotica di 2,11 kPa. Calcolate la massa molare media del campione di polimetacrilato di metile.

Esercizi correlati 5F.11-5F.14

Nell'**osmosi inversa**, sul lato della soluzione della membrana semipermeabile, si applica una pressione maggiore di quella osmotica. Ciò fa aumentare la velocità alla quale le molecole del solvente abbandonano la soluzione, invertendo di conseguenza il verso di flusso del solvente puro e forzandolo a fuoriuscire dalla soluzione. Si ricorre all'osmosi inversa per eliminare i sali dall'acqua marina e ricavarne acqua dolce potabile o da destinare all'irrigazione. È come strizzare l'acqua dalla soluzione attraverso la membrana. La sfida tecnologica consiste nel fabbricare nuove membrane, abbastanza forti da resistere alle elevate pressioni senza ostruirsi facilmente. Gli impianti industriali utilizzano membrane di acetato di cellulosa a pressioni che raggiungono le 70 atmosfere.

Riflessione La pressione osmotica è una grandezza intensiva. Perché?

L'osmosi è l'afflusso di solvente in una soluzione attraverso una membrana semipermeabile; la pressione osmotica è proporzionale alla concentrazione molare del soluto nella soluzione. L'osmometria è utilizzata per determinare la massa molare di composti costituiti da macromolecole, come i polimeri; l'osmosi inversa si applica alla purificazione dell'acqua.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Vi è stato presentato il concetto di proprietà colligative, tra cui l'osmosi, che viene impiegata per determinare la massa molare dei composti costituiti da macromolecole; inoltre avete visto che la presenza di un soluto non volatile abbassa il punto di congelamento (abbassamento crioscopico) e dà luogo a una pressione osmotica. Siete ora in grado di dare una spiegazione termodinamica di queste proprietà, e in particolare in termini di effetti del soluto sull'entropia della soluzione.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare la massa molare per via crioscopica («In pratica…» 5F.1 ed Esempio 5F.1).
- ☐ **2.** Applicare l'osmometria alla determinazione della massa molare di un soluto («In pratica…» 5F.2 ed Esempio 5F.2).

CAPITOLO 5F Esercizi

5F.1 Disciogliendo in 100 g di canfora un campione di 1,14 g di una sostanza molecolare, il congelamento si verifica a 176,9 °C. Qual è la massa molare della sostanza?

5F.2 Disciogliendo in 60,0 g di fenolo 1,78 g di una sostanza apolare, il punto di congelamento si è abbassato di 1,362 °C. Qual è la massa molare del soluto?

5F.3 Una soluzione di NaCl(aq) all'1,00% in massa presenta punto di congelamento −0,593 °C. (a) Ricavate dai dati il fattore *i* di van't Hoff. (b) Determinate la molalità totale delle specie disciolte. (c) Calcolate la dissociazione percentuale di NaCl nella soluzione. (La molalità dedotta dall'abbassamento crioscopico vale la somma di quelle delle coppie ioniche non dissociate, degli ioni Na^+ e degli ioni Cl^-.)

5F.4 Una soluzione di $MgSO_4$(aq) all'1,00% in massa presenta punto di congelamento −0,192 °C. (a) Ricavate dai dati il fattore *i* di van't Hoff. (b) Determinate la molalità totale delle specie disciolte. (c) Calcolate la dissociazione percentuale di $MgSO_4$ nella soluzione.

5F.5 Si studiano due composti molecolari sconosciuti. Una soluzione contenente 5,00 g del composto A in 100 g di acqua congela a temperatura più bassa della soluzione contenente 5,00 g del composto B in 100 g di acqua. A quale composto spetta la massa molare più grande? Spiegate le vostre conclusioni.

5F.6 Si studiano due composti sconosciuti. C è un composto molecolare mentre D è un composto ionico che si ionizza completamente in soluzioni acquose diluite. Una soluzione contenente 0,30 g del composto C in 100 g di acqua congela alla stessa temperatura della soluzione contenente 0,30 g del composto D in 100 g di acqua. Quale composto ha la massa molare più grande? Spiegate le vostre conclusioni.

5F.7 Determinate il punto di congelamento della soluzione acquosa 0,10 mol·kg^{-1} di un elettrolita debole dissociato nei propri due ioni al 7,5%.

5F.8 Una soluzione di CCl_3COOH(aq) 0,124 m presenta punto di congelamento −0,423 °C. Qual è la deprotonazione percentuale dell'acido?

5F.9 Qual è, a 20 °C, la pressione osmotica di (a) $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 0,010 M; (b) HCl(aq) 1,0 M; (c) $CaCl_2$(aq) 0,010 M? Assumete che $CaCl_2$ si dissoci completamente.

5F.10 Quale delle soluzioni seguenti presenta a 50 °C la pressione osmotica più elevata? (a) KCl(aq) 0,10 M; (b) $CO(NH_2)_2$(aq) 0,60 M; (c) K_2SO_4(aq) 0,30 M. Giustificate la risposta calcolando la pressione osmotica di ciascuna soluzione.

5F.11 Disciolto in 1,0 L di soluzione acquosa a 27 °C, un campione di 0,40 g di un polipeptide genera la pressione osmotica di 3,74 Torr. Qual è la massa molare del polipeptide?

5F.12 Una soluzione preparata aggiungendo 0,50 g di un polimero a 0,200 L di toluene (metilbenzene, solvente di impiego comune) ha fatto registrare una pressione osmotica di 0,582 Torr a 20 °C. Qual è la massa molare del polimero?

5F.13 A 20 °C la pressione osmotica di una soluzione di 0,20 g di un polimero in 0,100 L di toluene è 6,3 Torr. Qual è la massa molare del polimero?

5F.14 La catalasi, un enzima epatico, è solubile nell'acqua. Una soluzione di 10,0 mL contenente 0,166 g di catalasi manifesta a 20 °C pressione osmotica di 1,2 Torr. Qual è la massa molare della catalasi?

5F.15 Calcolate la pressione osmotica a 20 °C di ognuna delle seguenti soluzioni, supponendo che la dissociazione dei soluti ionici sia totale: (a) $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 0,050 M; (b) NaCl(aq) 0,0010 M; (c) soluzione acquosa satura di AgCN (solubilità 23 μg/100 g di acqua).

5F.16 Calcolate la pressione osmotica a 20 °C di ognuna delle seguenti soluzioni, supponendo che la dissociazione dei soluti ionici sia totale: (a) $C_6H_{12}O_6$(aq) $4,5 \times 10^{-3}$ M; (b) $CaCl_2$(aq) $3,0 \times 10^{-3}$ M; (c) K_2SO_4(aq) 0,025M.

CAPITOLO **5G**

L'equilibrio chimico

Come si descrivono gli equilibri chimici?

Quali sono gli altri modi di scrivere una costante di equilibrio?

Capitolo 5G L'equilibrio chimico → **Capitolo 5H** Forme alternative della costante di equilibrio

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'equilibrio chimico è un argomento centrale nella chimica, dato che tutte le reazioni tendono a un equilibrio.

Che cosa dobbiamo già sapere? Esistono due percorsi alternativi per comprendere questo capitolo. Per seguire il percorso dell'interpretazione cinetica, dovete conoscere le leggi della velocità e i meccanismi di reazioni (Focus 7). Per eseguire il percorso dell'interpretazione termodinamica, dovete padroneggiare i concetti di energia libera di Gibbs di reazione (Capitolo 4J) ed essere consapevoli della dipendenza dell'energia libera dalla pressione (Capitolo 5A). I calcoli eseguiti nelle dimostrazioni matematiche richiedono la manipolazione dei logaritmi (Appendice 1D).

O I metalli agiscono da catalizzatori in queste reazioni; un catalizzatore è una sostanza che rende una reazione più veloce (Capitolo 7E).

Al pari degli equilibri fisici (Capitolo 5A), anche quelli chimici sono tutti equilibri *dinamici*. Dire che l'equilibrio chimico è «dinamico» implica che, quando una reazione è giunta all'equilibrio, la reazione diretta e quella inversa continuano a decorrere, ma i reagenti si formano con la stessa velocità con cui si consumano. Come conseguenza, la composizione della miscela di reazione resta costante. Dal punto di vista termodinamico, all'equilibrio non vi è più alcuna tendenza a formare maggiori quantità di reagenti o di prodotti.

5G.1 La reversibilità delle reazioni

Alcune reazioni, come quella esplosiva tra idrogeno e ossigeno, sembrano procedere fino al completamento, mentre altre si arrestano evidentemente a uno stadio iniziale. Consideriamo, per esempio, la reazione che si verifica riscaldando azoto e idrogeno sotto pressione in presenza di una piccola quantità di ferro:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow{Fe} 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(A)}$$

Inizialmente la reazione produce rapidamente ammoniaca, ma a un certo punto sembra arrestarsi (**Figura 5G.1**). Come mostra il grafico, per quanto a lungo possiamo attendere, non si forma altro prodotto. Ciò che di fatto accade quando la formazione dell'ammoniaca *sembra* arrestarsi è che la velocità della reazione inversa

$$2\,NH_3(g) \xrightarrow{Fe} N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(B)}$$

aumenta a mano a mano che cresce la quantità dell'ammoniaca formata. La reazione raggiunge l'equilibrio quando l'ammoniaca si decompone alla stessa velo-

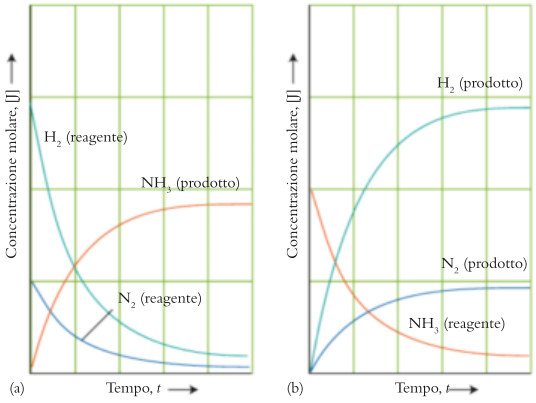


Figura 5G.1 (a) Nella sintesi dell'ammoniaca le concentrazioni di N_2 e di H_2 diminuiscono con il trascorrere del tempo, mentre quella di NH_3 aumenta, fino a quando i valori si stabilizzano, caratterizzando una miscela che vede le tre sostanze contemporaneamente presenti senza che si verifichi ulteriore cambiamento netto. (b) Se si ripete l'esperimento partendo da ammoniaca pura, questa si decompone, e la composizione si stabilizza in corrispondenza di una miscela di ammoniaca, idrogeno e azoto. (I due grafici corrispondono a esperimenti condotti a temperatura differente, quindi corrispondono a diverse composizioni di equilibrio.)

cità con la quale si forma. Come si era fatto per i cambiamenti di stato, si esprime tale stato di equilibrio dinamico sostituendo la freccia ordinaria con gli «arpioni» contrapposti che indicano l'equilibrio:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(C)}$$

Gli equilibri chimici sono tutti equilibri dinamici. Gli equilibri dinamici sono, per così dire, equilibri «vivi», nel senso che rispondono ai cambiamenti di temperatura e di pressione, e persino all'aggiunta o all'allontanamento di piccole quantità di reagente. Una reazione che semplicemente non decorre (come per una miscela di idrogeno e ossigeno a temperatura e pressione ordinarie) ha una composizione che non risponde a piccoli cambiamenti delle condizioni operative.

Riflessione Siete in grado di mettere a punto un esperimento per dimostrare che l'equilibrio chimico è dinamico? Pensate, per esempio, all'uso di isotopi radioattivi.

Le caratteristiche degli equilibri dinamici possono essere impiegate per decidere se un sistema sia o meno all'equilibrio. Benché, a prima vista, tutti e tre i sistemi della Figura 5G.2 sembrino inalterati, un'occhiata più attenta rivela quanto segue.

- Quando il metano, CH_4, brucia con fiamma regolare dando diossido di carbonio e acqua (Figura 5G.2a), la reazione di combustione non è all'equilibrio perché la composizione della miscela non è costante: i reagenti vengono continuamente aggiunti e i prodotti si allontanano dalla fiamma, anziché reagire tra loro per riformare metano e ossigeno.
- Il campione di glucosio non si modifica neanche lasciandolo all'aria, aperto, per lungo tempo (Figura 5G.2b); eppure il glucosio non è in equilibrio con i prodotti della sua combustione (diossido di carbonio e acqua): sopravvive esposto all'aria solo perché a temperatura ambiente la sua velocità di combustione è infinitamente bassa.
- La reazione in fase gassosa della Figura 5G.2c è invece in equilibrio perché altri esperimenti sono in grado di provare che N_2O_4 si sta formando continuamente da NO_2 e che al tempo stesso si decompone incessantemente in NO_2 alla stessa velocità.

Le reazioni chimiche pervengono a uno stato di equilibrio nel quale la velocità della reazione diretta è uguale a quella della reazione inversa e la composizione non presenta alcun cambiamento netto.



(a)



(b)



(c)

Figura 5G.2 (a) Il metano brucia all'aria con fiamma regolare, apparentemente costante, ma dato che si aggiunge e si sottrae materia, la reazione non è all'equilibrio. (b) Questo campione di glucosio esposto all'aria non cambia composizione, eppure non è in equilibrio con i propri prodotti di combustione, perché a temperatura ambiente la reazione è troppo lenta. (c) In questi recipienti si trovano in equilibrio il diossido di azoto (gas bruno) e il tetrossido di diazoto (solido volatile incolore). Si osservi che l'aggiunta di ghiaccio per variare la temperatura (a destra) determina un aggiustamento della composizione a un nuovo valore. (a, SPL/Science Source; b, W. H. Freeman, fotografia di Ken Karp; c, Leroy Laverman.)

VideoLab 5G.2

5G.2 L'equilibrio e la legge dell'azione di massa

Nel 1864, i norvegesi Cato Guldberg (matematico) e Peter Waage (chimico) avevano scoperto la relazione matematica che riassume la composizione di una miscela di reazione all'equilibrio. Per esemplificare il loro modo di affrontare il problema ci soffermeremo sui dati della Tabella 5G.1 relativi alla reazione tra SO_2 e O_2:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \textbf{(D)}$$

In ciascuno di questi cinque esperimenti è stata preparata una miscela di composizione iniziale differente nei tre gas e si è lasciato che raggiungesse l'equilibrio a 1000 K. Si sono determinate le composizioni e la pressione totale P delle miscele in equilibrio. Dapprincipio i dati non sembravano rivelare alcuna regolarità, ma Guldberg e Waage notarono una relazione straordinaria: usando una notazione moderna, il valore della quantità

$$K = \frac{(P_{SO_3}/P^\circ)^2}{(P_{SO_2}/P^\circ)^2(P_{O_2}/P^\circ)}$$

risultava uguale in tutti gli esperimenti, quale che fosse la composizione iniziale. Qui P_J è la pressione parziale di equilibrio del gas J, e $P^\circ = 1$ bar, la pressione standard. Si noti come K sia priva di dimensioni fisiche, perché le unità di misura di P_J si elidono in ogni singolo termine con quelle di P°. D'ora in avanti, per snellire la notazione, ci limiteremo a scrivere

$$K = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$$

dove si sottintende che ciascun termine P_J è il valore numerico della pressione parziale della specie J in bar.

Entro i limiti degli errori sperimentali Guldberg e Waage ottennero lo stesso valore di K per qualunque composizione iniziale della miscela di reazione. Questo considerevole risultato mostra che K è caratteristica della composizione della miscela reattiva all'equilibrio e a una data temperatura. K è nota come la **costante di equilibrio** della reazione. La **legge dell'azione di massa** generalizza questo risultato: per qualunque reazione

$$a\,A(g) + b\,B(g) \rightleftharpoons c\,C(g) + d\,D(g) \qquad \textbf{(E)}$$

tra gas che si possano trattare come ideali, la costante

$$K = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} \qquad \textbf{(1)}$$

è caratteristica della reazione (a una data temperatura), con P_J che indica i valori numerici delle pressioni parziali (espresse in bar) all'equilibrio. Si noti che i prodotti compaiono al numeratore e i reagenti al denominatore, e che ciascuna pressione parziale è elevata a un esponente uguale al coefficiente stechiometrico con il quale figura nell'equazione chimica bilanciata della reazione.

Tabella 5G.1

Dati relativi all'equilibrio e costante di equilibrio della reazione $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ a 1000 K

P_{SO_2}/bar	P_{O_2}/bar	P_{SO_3}/bar	K*
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,110	0,110	0,00750	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

*K media: 0,0413.

ESEMPIO 5G.1 **Scrivere l'espressione di una costante di equilibrio**

La produzione annuale di ammoniaca è dell'ordine di 1,3 Gt (1 Gt = 10^9 t); ciò rende questa sostanza uno dei dieci composti chimici più prodotti a livello globale. Per studiare la sintesi dell'ammoniaca, è necessario lavorare con la costante di

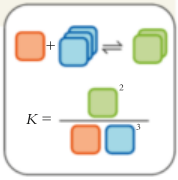
equilibrio per la reazione. Scrivete la costante di equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca, reazione C di questo paragrafo.

STRATEGIA Si scrive la costante di equilibrio con la pressione parziale del prodotto, NH_3, al numeratore, elevata all'esponente uguale al coefficiente stechiometrico indicato dall'equazione bilanciata. Altrettanto si fa per i reagenti, ma riportando le loro pressioni parziali al denominatore:

RISOLUZIONE

Da $K = (P_C)^c(P_D)^d/(P_A)^a(P_B)^b$, si ha:

$$K = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}$$



Come si è già spiegato, ogni P_J di questa espressione va intesa come $P_J/P°$ (e cioè, come valore numerico della pressione in bar).

Autoesame 5G.1A Esprimete la costante di equilibrio della reazione $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$.

[*Risposta*: $K = (P_{NO})^4(P_{H_2O})^6/(P_{NH_3})^4(P_{O_2})^5$]

Autoesame 5G.1B Esprimete la costante di equilibrio della reazione $2\ H_2S(g) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + 2\ H_2O(g)$.

Esercizi correlati 5G.3, 5G.4

Quando le reazioni coinvolgono specie non gassose, per formulare le costanti di equilibrio si usa una diversa misura della concentrazione. Per esempio, per una specie J che forma una soluzione ideale, nell'espressione di K figurerà la molarità [J] relativa alla molarità standard $c° = 1\ mol \cdot L^{-1}$, anziché la pressione parziale. K andrebbe formulata in funzione del rapporto adimensionale $[J]/c°$, ma è prassi comune scriverla in termini di [J] soltanto, interpretando ciascuna [J] come concentrazione molare con le unità di misura «$mol \cdot L^{-1}$» sottintese. I liquidi e i solidi puri non figurano in K, quindi, anche se $CaCO_3(s)$ e $CaO(s)$ compaiono nell'equilibrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad \textbf{(F)}$$

nessuno dei due figura nella costante di equilibrio, che è $K = P_{CO_2}/P°$ (o, più semplicemente, $K = P_{CO_2}$).

Queste regole empiriche possono essere riassunte introducendo il concetto di **attività**, a_J, della sostanza J:

Sostanza	Attività	Forma semplificata
Gas ideale	$a_J = P_J/P°$	$a_J = P_J$
Soluto in soluzioni diluite	$a_J = [J]/c°$	$a_J = [J]$
Solido o liquido puri	$a_J = 1$	$a_J = 1$

Si noti che le attività sono numeri puri, privi di dimensioni fisiche. Nella forma semplificata della costante di equilibrio, l'attività corrisponde al valore numerico della pressione in bar o della molarità in moli per litro.

L'uso delle attività ci fornisce un modo semplice per scrivere l'espressione generale della costante di equilibrio di una reazione qualsiasi:

$$K = \left\{ \frac{(\text{attività dei prodotti})^{n_r}}{(\text{attività dei reagenti})^{n_r}} \right\}_{\text{equilibrio}} \qquad \textbf{(2a)}$$

e più specificamente, per la generica reazione E in cui non sono specificate le fasi:

$$a\ A + b\ B \rightleftharpoons c\ C + d\ D \qquad K = \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b} \qquad \textbf{(2b)}$$

In questo testo, le attività sono semplicemente delle grandezze introdotte per facilitare l'espressione di K. Nei lavori più avanzati, l'attività è impiegata per giustificare le deviazioni dal comportamento ideale.

Nell'Equazione 2A, il pedice «r» in n_r indica che i valori di n_r sono coefficienti stechiometrici privi di unità (vedi Paragrafo 5G.4).

Poiché le attività sono prive di dimensioni, lo è anche K.

È utile sapere che... in alcuni casi la costante di equilibrio si indica con il simbolo K_p a indicare che è espressa in termini delle pressioni parziali; tuttavia, il pedice P non è necessario dal momento che, per definizione, le costanti di equilibrio delle reazioni in fase gassosa sono espresse in tal modo.

Gli equilibri chimici riguardanti reagenti e prodotti che figurano nella stessa fase sono detti **equilibri omogenei**. Gli equilibri C, D ed E sono omogenei. Gli equilibri nei sistemi costituiti da più fasi sono detti **equilibri eterogenei**. L'equilibrio F è, appunto, eterogeneo, e tale è anche l'equilibrio tra il vapor d'acqua e l'acqua liquida in un sistema chiuso:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \textbf{(G)}$$

In questa «reazione» sussistono una fase liquida e una gassosa. Analogamente è eterogeneo l'equilibrio tra un solido e la corrispondente soluzione satura:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \qquad \textbf{(H)}$$

La costante di equilibrio delle reazioni eterogenee è data anche dall'espressione generale nell'Equazione 2: tutto ciò che si deve tener presente è che l'attività di un solido o di un liquido puri è 1. Per fare un esempio, nel caso dell'equilibrio relativo all'idrossido di calcio (reazione H),

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}}(a_{OH^-})^2}{\underbrace{a_{Ca(OH)_2}}_{\text{1 per un solido puro}}} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

È importante notare che l'idrossido di calcio solido deve essere presente perché l'equilibrio esista, ma non appare nell'espressione della costante di equilibrio.

Ricordate che ciascuna [J] nell'espressione di K rappresenta la concentrazione molare di J espressa in moli per litro, ma con le unità di misura sottintese.

Autoesame 5G.2A Scrivete la costante di equilibrio per la reazione utilizzata nella purificazione del nichel, $Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$.

[*Risposta*: $K = P_{Ni(CO)_4}/(P_{CO})^4$]

Autoesame 5G.2B Formulate la costante di equilibrio K per la reazione $P_4(s) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$.

Vi sono reazioni in equilibrio che coinvolgono il solvente come reagente o come prodotto. Quando la soluzione è molto diluita, il cambiamento di concentrazione del solvente dovuto alla reazione è insignificante; in casi del genere si tratta il solvente alla stregua di sostanza pura e nell'esprimere K lo si ignora. In altre parole:

$$\text{per un solvente quasi puro: } a_{\text{solvente}} = 1$$

Un ultimo punto da tenere presente è che, se alla reazione prendono parte composti ionici totalmente dissociati, la costante di equilibrio sarà scritta sulla base dell'equazione ionica netta, utilizzando l'attività di ciascuna specie ionica. Le concentrazioni degli ioni spettatori si elidono e quindi non appaiono nell'espressione dell'equilibrio.

Autoesame 5G.3A Scrivete la costante di equilibrio della reazione tra nitrato d'argento e idrossido di sodio: $2\ AgNO_3(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + 2\ NaNO_3(aq) + H_2O(l)$. Ricordate di utilizzare l'equazione ionica netta.

[*Risposta*: $K = 1/[Ag^+]^2[OH^-]^2$]

Autoesame 5G.3B Scrivete la costante di equilibrio per la reazione $Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightleftharpoons ZnCl_2(aq) + H_2(g)$.

Ogni reazione ha la propria caratteristica costante di equilibrio, il cui valore può essere modificato solamente alterando la temperatura (Tabella 5G.2). Lo straordinario risultato empirico, che giustificheremo nel paragrafo seguente, è che *a prescindere dalla composizione iniziale della miscela di reazione, la composizione tende a modificarsi fino a quando le attività danno luogo al valore di K caratteristico della reazione in esame e della temperatura* (Figura 5G.3).

Tabella 5G.2
Costanti di equilibrio di varie reazioni

Reazione	T/K^*	K	$K_c^\dagger$
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$	300	$4{,}0 \times 10^{31}$	$4{,}0 \times 10^{31}$
	500	$4{,}0 \times 10^{18}$	$4{,}0 \times 10^{18}$
	1000	$5{,}1 \times 10^{8}$	$5{,}1 \times 10^{8}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$	300	$1{,}9 \times 10^{17}$	$1{,}9 \times 10^{17}$
	500	$1{,}3 \times 10^{10}$	$1{,}3 \times 10^{10}$
	1000	$3{,}8 \times 10^{4}$	$3{,}8 \times 10^{4}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	377	377
	500	32	32
	1000	5	5
$2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	0,52	0,52
	500	0,28	0,28
	1000	0,26	0,26
$F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$	500	$3{,}0 \times 10^{-11}$	$7{,}3 \times 10^{-13}$
	1000	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-4}$
	1200	0,27	$2{,}7 \times 10^{-3}$
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$	1000	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$	1000	$3{,}4 \times 10^{-5}$	$4{,}1 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$	800	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$3{,}1 \times 10^{-5}$
	1000	0,26	$3{,}1 \times 10^{-3}$
	1200	6,8	$6{,}8 \times 10^{-2}$
$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$	298	$6{,}8 \times 10^{5}$	$4{,}2 \times 10^{8}$
	400	41	$4{,}5 \times 10^{4}$
	500	$3{,}6 \times 10^{-2}$	62
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	298	$4{,}0 \times 10^{24}$	$9{,}9 \times 10^{25}$
	500	$2{,}5 \times 10^{10}$	$1{,}0 \times 10^{12}$
	700	$3{,}0 \times 10^{4}$	$1{,}7 \times 10^{6}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$	298	0,15	$6{,}1 \times 10^{23}$
	400	47,9	1,44
	500	$1{,}7 \times 10^{3}$	41

*Tre cifre significative.
†K_c è la costante di equilibrio espressa nelle concentrazioni molari di gas (Capitolo 5H).

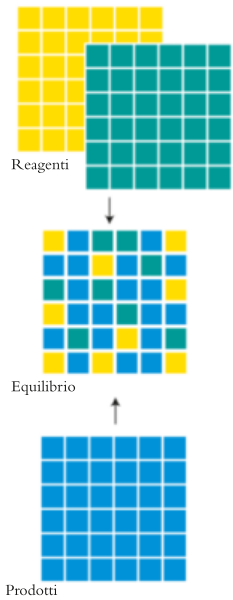


Figura 5G.3 Sia che partiamo dai reagenti puri oppure dai prodotti puri, la miscela di reazione tenderà sempre a fornire una miscela degli uni e degli altri di composizione coerente con la costante di equilibrio della reazione alla temperatura in esame.

La composizione di equilibrio di una miscela reattiva è descritta dalla costante di equilibrio, che è uguale al rapporto tra le attività dei prodotti (elevate a un esponente uguale al coefficiente stechiometrico con cui ciascuna specie figura nell'equazione chimica bilanciata della reazione) e le attività dei reagenti (elevate ai rispettivi esponenti deducibili dall'equazione bilanciata).

5G.3 L'origine delle costanti di equilibrio

Perché le costanti di equilibrio hanno proprio quella forma? Per rispondere a questa domanda possiamo seguire due approcci, uno cinetico e l'altro termodinamico.

COME SI SPIEGA?

...utilizzando la cinetica?

Il fatto che una reazione raggiunga l'equilibrio quando le velocità della reazione diretta e di quella inversa diventano uguali suggerisce che la forma della costante di equilibrio dovrebbe dipendere dalle costanti cinetiche di tali processi. Un semplice caso che si può utilizzare per confermare la validità di questo approccio è una reazione avente la forma $A + B \rightleftharpoons P$; si sa che la reazione diretta è di secondo ordine, mentre quella inversa è di primo ordine:

$$A + B \longrightarrow P \quad \text{velocità} = k_v[A][B]$$
$$P \longrightarrow A + B \quad \text{velocità} = k_v'[P]$$

dove k_v e k_v' sono le costanti cinetiche per le reazioni diretta e inversa (Capitolo 7A). Le velocità sono uguali quando $k_v[A][B] = k_v'[P]$. Questa relazione può essere riarrangiata nella forma:

$$\frac{[P]}{[A][B]} = \frac{k_v}{k_v'}$$

Il rapporto tra due costanti è anch'esso una costante, e la forma del rapporto tra le concentrazioni a sinistra dell'uguale è facilmente riconoscibile come la forma della costante di equilibrio dettata dalla legge dell'azione di massa. Ciò vale a dire che la costante di equilibrio è correlata alle due costanti cinetiche dalla relazione

$$K = \frac{k_v}{k_v'}$$

e la sua forma come rapporto di concentrazioni è tale da garantire che le reazioni diretta e inversa decorrano alla stessa velocità.

Un problema posto da questo tipo di approccio è il fatto che, come verrà evidenziato nel Capitolo 7A, tranne che in alcuni casi particolari è impossibile scrivere una legge cinetica semplicemente sulla base della forma dell'equazione chimica della reazione. Viceversa, l'espressione della costante di equilibrio può essere ricavata in tal modo. Per risolvere questo paradosso, è necessario pensare al meccanismo della reazione. Poi, a condizione che ciascun passaggio sia all'equilibrio e che le equazioni chimiche elementari di tutti i passaggi si sommino per dare l'equazione della reazione complessiva, si ricava che l'espressione della costante di equilibrio *può* essere ricavata dall'equazione complessiva. I dettagli del ragionamento verranno spiegati nel Capitolo 7C.

...utilizzando la termodinamica?

La spiegazione termodinamica della forma delle costanti di equilibrio si basa sull'energia libera (Capitolo 4J) e sul criterio per l'equilibrio, secondo cui a temperatura e pressione costanti $\Delta G = 0$ (**Figura 5G.4**). La discussione che verrà condotta nel Paragrafo 5G.4 si basa sulla seguente relazione tra la composizione del sistema e l'energia libera:

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln a_J$$

dove a è l'attività della specie J nella miscela in uno stadio qualsiasi della reazione. La trattazione prosegue allo scopo di stabilire che l'«energia libera di reazione», cioè la differenza tra le energie libere molari dei prodotti e dei reagenti in uno stadio qualsiasi della reazione, è

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT \ln Q$$

dove il **quoziente di reazione** Q è definito come

$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

All'equilibrio, $\Delta G_r = 0$ e le attività hanno i valori di equilibrio, da cui:

$$0 = \Delta G_r° + RT \ln Q_{\text{equilibrio}}$$

Tuttavia, il valore di $Q_{\text{equilibrio}}$ è proprio la costante di equilibrio, K, della reazione. Ciò significa che, nell'approccio termodinamico, K ha la forma che garantisce che l'energia libera della reazione sia zero, e che la composizione del sistema non abbia più alcuna tendenza a variare in una direzione o nell'altra.

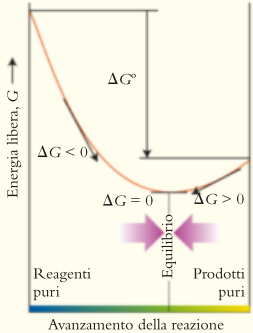


Figura 5G.4 La variazione dell'energia libera di una miscela di reazione con la composizione. La miscela tende spontaneamente a procedere nel verso in cui l'energia libera diminuisce. Si osservi che ΔG coincide con la *pendenza* della curva a ogni composizione, mentre $\Delta G°$ coincide con la *differenza* tra l'energia libera molare standard dei prodotti e quella dei reagenti.

Il pedice «r» in ΔG_r indica che si sta utilizzando la convenzione «molare» e che le unità di ΔG_r sono i kilojoule per mole (kJ·mol^{-1}, vedi il paragrafo seguente).

5G.4 La descrizione termodinamica dell'equilibrio

La spiegazione termodinamica della forma delle costanti di equilibrio è un'applicazione molto importante della termodinamica. Tale spiegazione è basata sull'energia libera (Capitolo 4J) e il criterio per l'equilibrio è che a temperatura e pressione costanti $\Delta G = 0$ (vedi Figura 5G.4). Il valore di ΔG in un particolare momento della trasformazione è dato dalla differenza tra l'energia libera molare dei prodotti e quella dei reagenti *alla pressione parziale o alla concentrazione che essi assumono in quel punto*, ponderata dai coefficienti stechiometrici intesi come numero di moli:

$$\Delta G = \sum nG_m(\text{prodotti}) - \sum nG_m(\text{reagenti}) \qquad \text{Unità: kilojoule} \qquad \textbf{(3a)}$$

(Si tratta dell'Equazione 6 del Capitolo 4J.) In alcuni casi conviene pensare a n che compare in questa equazione come a un numero puro e non come a una quantità in moli. Per indicare l'adozione della convenzione «molare» (detta tale perché le unità di ΔG diventano allora kilojoule per mole) si utilizza il pedice r (reazione) per ΔG e si scrive

$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{prodotti}) - \sum nG_m(\text{reagenti}) \qquad \text{Unità: kilojoule per mole} \qquad \textbf{(3b)}$$

Per esempio, se per una sostanza $n = 2$ mol, in base a tale convenzione avremo $n_r = 2$. Nell'inserto «Come si fa?» spiegheremo esattamente quando e perché è necessario utilizzare la convenzione molare.

L'energia libera molare dei reagenti e dei prodotti cambia nel corso della reazione perché, quando sono presenti solo i reagenti, ciascuna molecola è circondata da molecole di reagenti, ma poi, a mano a mano che si formano i prodotti, cambia anche l'ambiente che circonda ciascuna molecola. Poiché varia G_m, mentre la reazione progredisce cambia anche ΔG. Come abbiamo visto nel Capitolo 5A, l'energia libera molare di un gas ideale J è correlata alla sua pressione parziale, P_J, da

$$G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT\ln\frac{P_J}{P^\circ} \qquad \textbf{(4a)}$$

È possibile dimostrare, sulla base di considerazioni termodinamiche (che non presenteremo qui), che un'espressione analoga si applica anche ai soluti e alle sostanze pure. In ciascun caso, l'energia libera molare di una sostanza J può essere scritta nella forma

$$G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT\ln a_J \qquad \textbf{(4b)}$$

dove l'attività è stata definita nel Paragrafo 5G.2. In qualsiasi stadio della reazione, il valore di ΔG può essere espresso in termini della composizione della miscela di reazione in quel momento.

COME SI FA?

In questo calcolo, per avere le unità di misura corrette, è necessario ricorrere alla convenzione «molare». Per esprimere ΔG_r, per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, sostituiamo l'Equazione 4b riferita a ogni sostanza nell'Equazione 3b:

$$\begin{aligned}
\Delta G_r &= \overbrace{\{cG_m(C) + dG_m(D)\}}^{\text{prodotti}} - \overbrace{\{aG_m(A) + bG_m(B)\}}^{\text{reagenti}} \\
&= \{c[G_m^\circ(C) + RT\ln a_C] + d[G_m^\circ(D) + RT\ln a_D]\} \\
&\quad - \{a[G_m^\circ(A) + RT\ln a_A] + b[G_m^\circ(B) + RT\ln a_B]\} \\
&= \overbrace{\{cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)\} - \{aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)\}}^{\Delta G_r^\circ} \\
&\quad + RT\{(c\ln a_C + d\ln a_D) - (a\ln a_A + b\ln a_B)\}
\end{aligned}$$

Come già osservato, la combinazione dei primi quattro termini dell'equazione finale individua l'energia libera standard di reazione, ΔG_r°:

$$\Delta G_r^\circ = \{cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)\} - \{aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)\}$$

Quindi,

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}$$

Possiamo ora riordinare i quattro termini logaritmici:

$$(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)$$

$$\overset{y \ln x = \ln x^y}{=} (\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b)$$

$$\overset{\ln x + \ln y = \ln xy}{=} \ln a_C^c a_D^d - \ln a_A^a a_B^b$$

$$\overset{\ln x - \ln y = \ln(x/y)}{=} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Complessivamente, quindi, si ottiene

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

È utile sapere che... utilizzando la convenzione «molare» le unità di misura concordano: RT è un'energia molare (in joule per mole), e tali sono anche i due termini di energia libera. Si dovrebbe sempre adottare la convenzione molare quando il termine RT figura in un'equazione senza essere moltiplicato per un numero di moli.

L'espressione appena ricavata può essere riscritta nel modo seguente:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \qquad (5)$$

con il **quoziente di reazione** Q definito come

$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \qquad (6)$$

Le Equazioni 5 e 6 mostrano come varia l'energia libera di reazione con le attività (pressioni parziali dei gas o molarità dei soluti) di reagenti e prodotti. L'espressione di Q ha la stessa forma dell'espressione di K, ma le attività si riferiscono a un momento *qualunque* della reazione.

ESEMPIO 5G.2 **Il calcolo dell'energia libera di reazione sulla base del quoziente di reazione**

L'ossidazione di SO_2 a SO_3 è una delle reazioni coinvolte nella formazione delle piogge acide. Se si vuole prevedere la direzione spontanea della reazione per una specifica miscela dei gas, è necessario calcolare il quoziente di reazione in tali condizioni. A 25,00 °C l'energia libera standard di reazione per $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$ è $\Delta G_r^\circ = -141{,}74\ \text{kJ·mol}^{-1}$. (a) Qual è l'energia libera di reazione quando la pressione parziale di ciascun gas è 100 bar? (b) Quale sarebbe, in tali condizioni, il verso di svolgimento spontaneo della reazione?

STRATEGIA Calcoliamo il quoziente di reazione e lo introduciamo, insieme con l'energia libera standard di reazione, nell'Equazione 5. Se $\Delta G_r < 0$, sarà spontanea la reazione diretta; se, invece, fosse $\Delta G_r > 0$, sarà spontanea la reazione inversa. Ove risultasse $\Delta G_r = 0$, non si registrerebbe alcuna tendenza a reagire in un verso o nell'altro, in quanto la reazione si troverebbe all'equilibrio. A 298,15 K, $RT = 2{,}479\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

RISOLUZIONE

(a) Da $Q = (a_{SO_3})^2/(a_{SO_2})^2(a_{O_2}) = (P_{SO_3})^2/(P_{SO_2})^2(P_{O_2})$,

$$Q = \frac{(100)^2}{(100)^2 \times (100)} = 1{,}00 \times 10^{-2}$$

Poi, da $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$,

$$\Delta G_r = \overbrace{-141{,}74\ \text{kJ·mol}^{-1}}^{\Delta G_r^\circ} + \overbrace{(2{,}479\ \text{kJ·mol}^{-1})}^{RT} \overbrace{\ln(1{,}00 \times 10^{-2})}^{Q}$$

$$= -153{,}16\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

(b) Dato che l'energia libera di reazione è negativa, alla composizione e alla temperatura indicate la formazione dei prodotti è spontanea.

Autoesame 5G.4A A 500 K l'energia libera standard di reazione per $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ è $\Delta G_r^\circ = -21{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$ (a tale temperatura $RT = 4{,}16\ kJ \cdot mol^{-1}$). Qual è il valore di ΔG_r a 500 K se le pressioni parziali dei gas sono $P_{H_2} = 1{,}5$ bar, $P_{I_2} = 0{,}88$ bar e $P_{HI} = 0{,}065$ bar? Qual è il verso di svolgimento spontaneo della reazione?

[*Risposta*: $-45\ kJ \cdot mol^{-1}$; verso i prodotti]

Autoesame 5G.4B A 298 K l'energia libera standard di reazione per $N_2O_4(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ è $\Delta G_r^\circ = +4{,}73\ kJ \cdot mol^{-1}$. Quale sarebbe il valore di ΔG_r se le pressioni parziali fossero $P_{N_2O_4} = 0{,}80$ bar e $P_{NO_2} = 2{,}10$ bar? Qual è il verso di svolgimento spontaneo della reazione?

Esercizi correlati 5G.13-5G-16

Giungiamo ora alla parte più importante di questo capitolo. All'equilibrio le attività (pressioni parziali o molarità) di tutte le sostanze coinvolte nella reazione assumono i rispettivi valori di equilibrio. A questo punto l'espressione di Q (con le attività pari ai valori di equilibrio) diviene quella della costante di equilibrio, K, della reazione. Vale a dire, all'equilibrio $Q = K$. La termodinamica ha reso conto della curiosa forma di K: è una conseguenza diretta dell'Equazione 4b, che mostra in che modo l'energia libera di una sostanza dipenda dalla sua composizione, e K non è altro che il valore di Q quando tutte le specie assumono i rispettivi valori di equilibrio.

Possiamo compiere un altro passo importante. Sappiamo che all'equilibrio $\Delta G_r = 0$ e abbiamo appena visto che $Q = K$. In base all'Equazione 5 segue che, all'equilibrio,

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

e quindi che

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \qquad (7)$$

Questa equazione di fondamentale importanza collega grandezze termodinamiche, ampiamente reperibili nelle tabelle di dati termodinamici, con la composizione di un sistema all'equilibrio. Si noti che:

- se ΔG_r° è negativo, $\ln K$ deve essere positivo e quindi $K > 1$; all'equilibrio sono favoriti i prodotti.
- se ΔG_r° è positivo, $\ln K$ deve essere negativo e quindi $K < 1$; all'equilibrio sono favoriti i reagenti.

È utile sapere che... l'Equazione 7 si scrive sempre con il simbolo dello stato standard. Si noti anche che, affinché sui due lati dell'equazione vi siano le stesse unità di misura (joule per mole), e come indicato dal fatto che il termine RT non è moltiplicato per un numero di moli, bisogna adottare la convenzione «molare» (pedice r) per l'energia libera standard.

Riflessione Un catalizzatore fornisce un percorso a energia inferiore tra reagenti e prodotti. L'aggiunta di un catalizzatore a una reazione ne varierà la costante di equilibrio?

ESEMPIO 5G.3 Prevedere il valore di *K* dall'energia libera standard di reazione

Lo ioduro di idrogeno, HI, è impiegato come reagente in chimica organica per trasformare gli alcol primari in ioduri alchilici. Supponete di essere chimici che utilizzano HI; dovreste comprendere il comportamento all'equilibrio di HI, per massimizzare la vostra resa dei prodotti. L'energia libera standard di reazione relativa a $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g) \rightarrow HI(g)$ è $1{,}70\ kJ \cdot mol^{-1}$ a 25,00 °C; si calcoli la costante di equilibrio della reazione.

PREVISIONE Poiché l'energia libera standard della reazione è positiva, ci si aspetta che la costante di equilibrio sia minore di 1.

STRATEGIA Si applica l'Equazione 7 esprimendo la temperatura in kelvin.

RISOLUZIONE

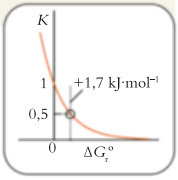
Si riordina l'equazione $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ nella forma $\ln K = -\Delta G_r^\circ/RT$, e si converte ΔG_r° in joule per mole e la temperatura in kelvin,

$$\ln K = -\frac{1{,}70 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298{,}15\ \text{K})}$$

$$= -\frac{1{,}70 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298{,}15} = -0{,}685\ldots$$

La funzione esponenziale, inversa del logaritmo ($e^{\ln x} = x$), fornisce

$$K = e^{-0{,}685\ldots} = 0{,}50$$



CONCLUSIONE Come previsto, la costante di equilibrio è minore di 1.

È utile sapere che... le funzioni esponenziali (e^x, inverse dei logaritmi naturali) sono molto sensibili rispetto al valore di x, per cui conviene eseguire i calcoli in un unico passaggio per evitare errori di arrotondamento.

Autoesame 5G.5A Sulla base dei dati forniti dall'Appendice 2A ricavate K da ΔG_r° per $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ a 298 K. [*Risposta*: $K = 0{,}15$]

Autoesame 5G.5B Sulla base dei dati forniti dall'Appendice 2A ricavate K da ΔG_r° per $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ a 298 K.

Esercizi correlati 5G.21, 5G.22

Possiamo ora cominciare a capire perché vi sono reazioni che presentano costante di equilibrio grande e altre che sono caratterizzate da K piccola. Segue da $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$ e da $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$, nella forma $\ln K = -\Delta G_r^\circ/RT$, che

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

Passando all'esponenziale di entrambi i membri e usando $e^{x+y} = e^x e^y$ si ottiene

$$K = e^{-\Delta H_r^\circ/RT + \Delta S_r^\circ/R} = e^{-\Delta H_r^\circ/RT} e^{\Delta S_r^\circ/R} \qquad (8)$$

Ci rendiamo conto che se ΔH_r° è positiva (perché e^{-x} è piccola se x è positivo), ci si può attendere una K piccola. Una reazione endotermica avrà quindi probabilmente $K < 1$ e verosimilmente non fornirà molto prodotto. Solo se ΔS_r° è grande e positiva, per cui il fattore $e^{\Delta S_r^\circ/R}$ è grande, si può prevedere $K > 1$ per una reazione endotermica. Al contrario, se la reazione è fortemente esotermica, ΔH_r° sarà grande e negativa. Ora è prevedibile che sia $K > 1$ e che siano favoriti i prodotti; in altri termini è verosimile che le reazioni fortemente esotermiche vadano a completamento.

Il quoziente di reazione, Q, ha la stessa forma di K, la costante di equilibrio, salvo che Q comprende le attività calcolate a un istante arbitrario della reazione. La costante di equilibrio è correlata con l'energia libera standard di reazione da $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le reazioni tendono a procedere finché non hanno raggiunto una composizione corrispondente a un minimo di energia libera. Da un punto di vista cinetico, avete visto che una costante di equilibrio rappresenta la condizione per cui tutti i passaggi di un meccanismo di reazione sono all'equilibrio. Da un punto di vista termodinamico, la costante di equilibrio è il valore del quoziente di reazione per il quale la composizione corrisponde all'equilibrio. Avete incontrato il termine «attività» come un modo semplificato per scrivere i quozienti di reazione e le costanti di equilibrio.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere gli equilibri omogenei da quelli eterogenei e formulare la costante di equilibrio di entrambi i tipi di reazioni sulla base dell'equazione bilanciata (Esempio 5G.1).
- ☐ **2.** Correlare l'energia libera di reazione alla composizione della miscela di reazione (Esempio 5G.2).
- ☐ **3.** Calcolare la costante di equilibrio in base all'energia libera standard di reazione (Esempio 5G.3).

CAPITOLO 5G Esercizi

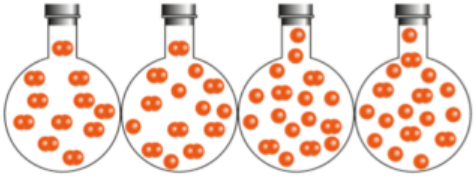
5G.1 Dite se le affermazioni seguenti sono vere o false, e nel secondo caso spiegate perché.
(a) La reazione si arresta una volta raggiunto l'equilibrio.
(b) La reazione all'equilibrio non è influenzata dall'aumento di concentrazione dei prodotti.
(c) Se si inizia da una pressione maggiore dei reagenti la costante di equilibrio risulta più grande.
(d) Se si inizia da concentrazioni più elevate dei reagenti la concentrazione di equilibrio dei prodotti sarà maggiore.

5G.2 Stabilite se le affermazioni seguenti sono vere o false, e nel secondo caso spiegate perché.
(a) In una reazione all'equilibrio la reazione inversa ha inizio solo quando tutti i reagenti si sono convertiti nei prodotti.
(b) Le concentrazioni di equilibrio sono identiche sia che si parta dai reagenti puri sia che si parta dai prodotti puri.
(c) All'equilibrio la velocità della reazione diretta è uguale a quella della reazione inversa.
(d) Se l'energia libera è maggiore dell'energia libera standard di reazione, la reazione procede verso l'equilibrio.

5G.3 Scrivete l'espressione di K per ciascuna delle seguenti reazioni:
(a) $2C_2H_4(g) + O_2(g) + 4\ HCl(g) \rightleftharpoons 2C_2H_4Cl_2(g) + 2\ H_2O(g)$
(b) $4\ NH_3\ (g) + 6\ NO(g) \rightleftharpoons 7\ N_2(g) + 6\ H_2O\ (g)$

5G.4 Scrivete l'espressione di K per ciascuna delle seguenti reazioni:
(a) $Br_2\ (g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrF_3(g)$
(b) $4\ NH_3\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ N_2(g) + 6\ H_2O\ (g)$

5G.5 I seguenti palloni illustrano la dissociazione di una molecola biatomica, X_2, nel tempo. (a) Quale pallone rappresenta il punto in cui la reazione ha raggiunto l'equilibrio? (b) Quale percentuale di molecole di X_2 si è decomposta all'equilibrio? (c) Assumendo che la pressione iniziale di X_2 sia 0,10 bar, calcolate il valore di K per la decomposizione.



5G.6 Il pallone in alto nella colonna a fianco contiene atomi di A (in rosso) e di B (in giallo). Essi reagiscono secondo la reazione: $2\ A(g) + B(g) \longrightarrow A_2B(g)$, $K = 0{,}25$. Rappresentate il pallone con il suo contenuto nel momento in cui la reazione ha raggiunto l'equilibrio.



5G.7 Bilanciate le seguenti equazioni utilizzando come coefficienti gli interi più piccoli e scrivete l'espressione di K per ciascuna reazione:
(a) $CH_4(g) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(g)$
(b) $I_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons IF_5(g)$
(c) $NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons FNO_2(g)$

5G.8 Bilanciate le seguenti equazioni utilizzando come coefficienti gli interi più piccoli e scrivete l'espressione di K per ciascuna reazione:
(a) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_2Cl_2(g) + HCl(g)$
(b) $NH_3(g) + ClF_3(g) \rightleftharpoons HF(g) + N_2(g) + Cl_2(g)$
(c) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_5(g)$

5G.9 In un recipiente di 1,0 L chiuso ermeticamente si dispone un campione di 0,10 moli di ozono puro, O_3, e si lascia che giunga all'equilibrio la reazione $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$. Un campione di 0,50 mol di ozono puro è introdotto in un secondo recipiente di 1,0 L alla stessa temperatura e si lascia che anch'esso pervenga all'equilibrio. Dite, senza effettuare calcoli, che cosa, tra le entità seguenti, sarà differente all'equilibrio nei due recipienti, e che cosa, invece, risulterà uguale. (a) La quantità di O_2; (b) la pressione parziale di O_2; (c) il rapporto P_{O_2}/P_{O_3}; (d) il rapporto $(P_{O_2})^3/(P_{O_3})^2$; (e) il rapporto $(P_{O_3})^2/(P_{O_2})^3$. Giustificate le vostre risposte.

5G.10 Un campione di 0,10 mol di $H_2(g)$ e un campione di 0,10 mol di $Br_2(g)$ sono introdotti in un recipiente di 2,0 L. Si lascia pervenire all'equilibrio la reazione $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\ HBr(g)$. Un campione di HBr di 0,20 mol è introdotto in un secondo recipiente di 2,0 L, anch'esso ermetico e alla stessa temperatura dell'altro e si lascia che raggiunga l'equilibrio con H_2 e Br_2. Dite, senza effettuare calcoli, che cosa, tra le entità seguenti, sarà differente all'equilibrio nei due recipienti e che cosa, invece, risulterà uguale. (a) La quantità di Br_2; (b) la pressione parziale di H_2; (c) il rapporto $P_{HBr}/P_{H_2}P_{Br_2}$; (d) il rapporto P_{HBr}/P_{Br_2} (e) il rapporto $(P_{HBr})^2/P_{H_2}P_{Br_2}$; (f) la pressione totale nel contenitore. Giustificate le vostre risposte.

5G.11 Scrivete il quoziente di reazione, Q, per
(a) $2\ BCl_3(g) + 2\ Hg(l) \rightarrow B_2Cl_4(s) + Hg_2Cl_2(s)$
(b) $P_4S_{10}(s) + 16\ H_2O(l) \rightarrow 4\ H_3PO_4(aq) + 10\ H_2S(aq)$
(c) $Br_2(g) + 3\ F_2(g) \rightarrow 2\ BrF_3(g)$

5G.12 Scrivete il quoziente di reazione, Q, per
(a) $NCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow NH_3(g) + 3\ HOCl(aq)$
(b) $P_4(s) + 3\ KOH(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow PH_3(aq) + 3\ KH_2PO_2(aq)$
(c) $CO_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$

5G.13 (a) Calcolate l'energia libera di reazione per $I_2(g) \rightarrow 2\ I(g)$ a 1200 K ($K = 6{,}8$), quando le pressioni parziali di I_2 e I sono 0,13 bar e 0,98 bar, rispettivamente. (b) Indicate se è probabile che questa miscela di reazione formi dei reagenti, oppure dei prodotti, o sia all'equilibrio.

5G.14 (a) Calcolate l'energia libera di reazione per $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(g)$ a 230 °C quando le pressioni parziali di PCl_3, Cl_2 e PCl_5 sono 0,35 bar, 0,45 bar e 1,02 bar, rispettivamente. (b) In quale verso la reazione è spontanea, posto che $K = 49$ a 230 °C?

5G.15 (a) Calcolate l'energia libera di reazione per $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ a 400 K quando le pressioni parziali di N_2, H_2 e NH_3 sono 4,2 bar, 1,8 bar e 21 bar, rispettivamente. Per la reazione $K = 41$ a 400 K. (b) Indicate se la miscela di reazione tende a formare i reagenti, i prodotti o se si trova all'equilibrio.

5G.16 (a) Calcolate l'energia libera di reazione per $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ a 700 K quando le pressioni parziali di H_2, I_2 e HI sono 0,35 bar, 0,18 bar e 2,85 bar, rispettivamente. Per la reazione $K = 54$ a 700 K. (b) Indicate se la miscela di reazione tende a formare i reagenti, i prodotti o se si trova all'equilibrio.

5G.17 Rappresentate graficamente (come nella Figura 5G.1) l'avanzamento della reazione discussa nell'Esercizio 5G.13.

5G.18 Rappresentate graficamente (come nella Figura 5G.1) l'avanzamento della reazione discussa nell'Esercizio 5G.13 se le pressioni parziali iniziali di I_2 e I sono, rispettivamente, 0,75 bar e 0,12 bar.

5G.19 Calcolate l'energia libera standard di ciascuna delle reazioni seguenti:
(a) $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$, $K = 6{,}8$ a 1200 K
(b) $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, $K = 1{,}1 \times 10^{-12}$ a 298 K

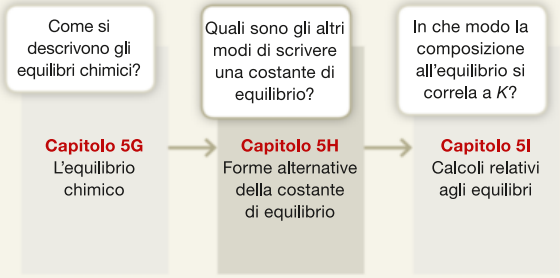
5G.20 Calcolate l'energia libera standard di ciascuna delle reazioni seguenti:
(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K = 54$ a 700 K
(b) $CCl_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CCl_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $K = 0{,}30$ a 298 K

5G.21 Basandovi sui dati dell'Appendice 2A calcolate la costante di equilibrio a 25 °C per ognuna delle seguenti reazioni:
(a) combustione dell'idrogeno: $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g)$
(b) ossidazione del monossido di carbonio: $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$
(c) decomposizione del calcare: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

5G.22 Basandovi sui dati dell'Appendice 2A calcolate la costante di equilibrio a 25 °C per ognuna delle seguenti reazioni.
(a) l'idrogenazione dell'acetilene a etano:
$C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$
(b) lo stadio finale della sintesi industriale dell'acido nitrico:
$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$
(c) la reazione dell'idrazina e dell'ossigeno in un razzo:
$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(l)$

CAPITOLO **5H**

Forme alternative della costante di equilibrio



L'equilibrio dinamico raggiunto nella sintesi dell'ammoniaca può essere espresso in modi diversi, come $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ oppure $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$, e ciascuna versione darà origine a un diverso valore di K. Ci potrebbe essere un buon motivo per scegliere una versione piuttosto che un'altra, e a quel punto sarebbe necessario convertire un valore tabulato per una versione in quello per la versione richiesta. Un altro problema può nascere quando vengono usate le concentrazioni molari dei gas, perché la procedura termodinamica per l'espressione della costante di equilibrio specifica che K vada scritta in termini della pressione parziale di qualsiasi gas partecipi alla reazione, ma considerazioni pratiche spesso fanno sì che siano richieste le concentrazioni molari dei gas. In che modo, in questi casi, possiamo esprimere la costante di equilibrio e correlarla alla versione termodinamica?

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Una reazione chimica può essere espressa da equazioni chimiche diverse, e le costanti di equilibrio cambiano di conseguenza. La costante di equilibrio di una reazione in fase gassosa è espressa in termini di pressione parziale; tuttavia, in alcuni casi è necessario conoscere le concentrazioni molari dei gas.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete sapere come scrivere l'espressione di una costante di equilibrio in termini di attività (Capitolo 5G) e come usare la legge del gas ideale (Capitolo 3B) per correlare le pressioni parziali alla concentrazione molare.

5H.1 Multipli dell'equazione chimica

Gli esponenti a cui si elevano le attività nell'espressione di una costante di equilibrio devono corrispondere ai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica, che di norma viene scritta utilizzando come coefficienti i numeri interi più piccoli possibili. Quindi, se si cambiano i coefficienti stechiometrici nell'equazione chimica moltiplicandoli per un certo fattore, si deve modificare la costante di equilibrio in modo corrispondente. Per fare un esempio, a 500 K

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_1 = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = 160$$

Riscrivendo l'equazione chimica moltiplicata per 2, la costante di equilibrio diverrà

$$2\,H_2(g) + 2\,I_2(g) \rightleftharpoons 4\,HI(g)$$

$$K_2 = \frac{(P_{HI})^4}{(P_{H_2})^2(P_{I_2})^2} = K_1^2 = 160^2 = 2{,}96 \times 10^4$$

- In generale, moltiplicando un'equazione chimica per un fattore N, si eleva K alla N-ma potenza.

Supponiamo ora di invertire l'equazione originaria della reazione:

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Questa equazione descrive sempre il medesimo equilibrio, ma la costante di equilibrio corrispondente sarà

$$K_3 = \frac{P_{H_2}P_{I_2}}{(P_{HI})^2} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{160} = 0{,}0063$$

- In generale, la costante di equilibrio scritta per un certo verso di svolgimento è il reciproco ($1/K$) di quella relativa all'equazione chimica scritta in verso contrario.

Tabella 5H.1
Le relazioni tra le costanti di equilibrio*

Equazione chimica	Costante di equilibrio
$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$	K_1
$c\,C + d\,D \rightleftharpoons a\,A + b\,B$	$K_2 = 1/K_1 = K_1^{-1}$
$N(a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D)$	$K_3 = K_1^N$

*Per una reazione esprimibile come somma di altre reazioni la costante di equilibrio coincide con il prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni componenti. Quindi, se per $A \rightleftharpoons B$ (K_1) e $B \rightleftharpoons C$ (K_2), allora per $A \rightleftharpoons C$ si avrà $K = K_1K_2$

La Tabella 5H.1 riassume le relazioni tra le costanti di equilibrio.

È utile sapere che... come mostrano gli esempi precedenti, è importante specificare l'equazione chimica cui si riferisce la costante di equilibrio.

L'espressione della costante di equilibrio deve riflettere il modo in cui è scritta l'equazione chimica, come riassunto nella Tabella 5H.1.

5H.2 Equazioni composite

In alcuni casi un'equazione chimica può essere espressa sotto forma della somma di due o più equazioni. Consideriamo, per esempio, le reazioni in fase gassosa

$$2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \qquad K_1 = \frac{(P_{PCl_3})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^3}$$

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad K_2 = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}$$

$$2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \qquad K_3 = \frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^5}$$

La terza reazione è data dalla somma seguente delle prime due (si noti che la seconda è stata moltiplicata per 2):

$$\begin{array}{r} 2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \\ 2\,PCl_3(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \\ \hline 2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \end{array}$$

e la costante di equilibrio K_3 della reazione complessiva può essere formulata come il prodotto delle costanti di equilibrio per le due reazioni che, sommate tra loro, forniscono la reazione complessiva:

$$K_3 = \frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^5} = \overbrace{\frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^3}}^{K_1} \times \overbrace{\frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_{PCl_3})^2(P_{Cl_2})^2}}^{K_2^2} = K_1K_2^2$$

Quando si combinano le equazioni chimiche, ricordate che le specie che figurano sia tra i reagenti sia tra i prodotti si elidono.

Autoesame 5H.1A A 500 K, per $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2\,HD(g)$ $K = 3{,}6$. Quale sarà il valore di K per $4\,HD(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + 2\,D_2(g)$?

[*Risposta*: 0,077]

Autoesame 5H.1B A una certa temperatura, $K = 7{,}3 \times 10^{-13}$ per $F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$. Qual è il valore di K per $1/2\,F_2(g) \rightleftharpoons F(g)$?

La costante di equilibrio di una reazione complessiva coincide con il prodotto delle costanti delle reazioni componenti.

5H.3 La costante di equilibrio in funzione della concentrazione molare dei gas

Nel Capitolo 5G abbiamo visto che la costante di equilibrio è definita in funzione delle attività, e che queste si interpretano in funzione delle pressioni parziali dei gas o delle concentrazioni molari dei soluti:

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D \qquad K = \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b} \qquad (1)$$

In K i gas compaiono *sempre* come pressioni parziali espresse in bar, mentre i soluti in una fase condensata appaiono sempre come valori numerici delle loro concentrazioni in moli per litro. Spesso, però, soprattutto quando si trattano argomenti di cinetica o di chimica atmosferica, si discutono gli equilibri in fase

gassosa riferendosi, anziché alle pressioni parziali, alle concentrazioni molari. A tale scopo si introduce la costante di equilibrio K_c, definita da

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (2)$$

con ciascuna concentrazione molare elevata a un esponente uguale al coefficiente stechiometrico della specie considerata. Come già spiegato nel Capitolo 5G, per semplificare la notazione abbiamo sostituito $[J]/c^\circ$ con la sola [J] che rappresenta il valore numerico della concentrazione molare del gas J. Per esempio, per l'equilibrio della sintesi dell'ammoniaca,

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3} \qquad (3)$$

Siamo liberi di riportare la costante di equilibrio delle reazioni nella forma di K o in quella di K_c, però occorre tener presente che i calcoli relativi alla costante di equilibrio sulla base delle tabelle dei dati termodinamici (per esempio le energie libere standard di formazione) forniscono K e non K_c. In certi casi, dopo aver calcolato K ricavandola dai dati termodinamici, abbiamo bisogno di conoscere K_c, per cui dobbiamo sapere come passare dall'una all'altra costante.

COME SI FA?

Per stabilire la relazione tra K e K_c si sostituiscono le pressioni parziali che figurano in K con le concentrazioni molari. Ai fini di questo calcolo scriveremo le attività in forma estesa come P_J/P° e $[J]/c^\circ$, in modo da tenere traccia delle unità di misura, con $P^\circ = 1$ bar e $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}.

Il nostro punto di partenza è dato dall'Equazione 1 nella forma completa:

$$K = \frac{(P_C/P^\circ)^c(P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a(P_B/P^\circ)^b}$$

La concentrazione molare di ciascun gas J è $[J] = n_J/V$; presupponendo comportamento ideale, riordiniamo la legge dei gas ideali $P_J V = n_J RT$ in modo tale da mostrare esplicitamente la concentrazione:

$$P_J = \frac{n_J RT}{V} = RT \times \overbrace{\left(\frac{n_J}{V}\right)}^{[J]} = RT[J]$$

Introducendo tale espressione, per ciascun gas, nell'espressione di K si ottiene

$$K = \frac{(RT[C]/P^\circ)^c(RT[D]/P^\circ)^d}{(RT[A]/P^\circ)^a(RT[B]/P^\circ)^b} = \left(\frac{RT}{P^\circ}\right)^{(c+d)-(a+b)} \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

A questo punto si riconosce che K_c, Equazione 2, nella sua forma completa (con c° esplicitata) può essere riscritta nel modo seguente:

$$K_c = \frac{([C]/c^\circ)^c([D]/c^\circ)^d}{([A]/c^\circ)^a([B]/c^\circ)^b} = \frac{(c^\circ)^{a+b}[C]^c[D]^d}{(c^\circ)^{c+d}[A]^a[B]^b} = (c^\circ)^{(a+b)-(c+d)} \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

e quindi

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_c(c^\circ)^{(c+d)-(a+b)}$$

Se si introduce questa relazione nell'espressione di K, il risultato è

$$K = \left(\frac{RT}{P^\circ}\right)^{(c+d)-(a+b)} \times K_c(c^\circ)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{(c+d)-(a+b)} K_c$$

Una maniera utile di ricordare la forma generale dell'espressione appena dedotta, così come altre simili, consiste nello scriverla come

$$K = \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\Delta n_r} K_c \qquad (4a)$$

dove Δn_r rappresenta la variazione (adimensionale) dei coefficienti stechiometrici per le specie *in fase gassosa* nell'equazione chimica, calcolata come $\Delta n_r = n_{r,\text{prodotti}} - n_{r,\text{reagenti}}$ (perciò, per la reazione di sintesi dell'ammoniaca nell'Equazione 3, $\Delta n_r = 2 - (1 + 3) = -2$ e $\Delta n_r = 1$ per $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$). Se alla reazione non prendono parte sostanze gassose, o vi è lo stesso numero di molecole gassose su ciascun lato dell'equazione chimica, allora $\Delta n_r = 0$ e $K = K_c$. La stessa relazione vale tra Q e Q_c, il quoziente di reazione espresso in funzione delle concentrazioni. L'Equazione 4a si riporta in genere in modo più sintetico come

$$K = (RT)^{\Delta n_r} K_c \qquad \textbf{(4b)}$$

ma la versione estesa mette in evidenza le unità di misura ed è quella da utilizzare nei calcoli. La Tabella 5G.2 elenca alcuni valori di K_c.

ESEMPIO 5H.1 **La conversione da K a K_c**

Supponete di essere scienziati che stanno studiando le reazioni tra SO_2 e O_2. Se desiderate utilizzare le concentrazioni molari dei gas, dovete prima di tutto convertire la costante di equilibrio K in K_c. A 400 °C la costante di equilibrio K per $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ è $3{,}1 \times 10^4$. Quale valore ha K_c a tale temperatura?

STRATEGIA Poiché $P^\circ = 1$ bar e $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}, conviene utilizzare R espressa in bar e litri, $R = 8{,}3145 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}, e notare che

$$\frac{P^\circ}{Rc^\circ} = \frac{1\text{ bar}}{(8{,}3145 \times 10^{-2}\text{ L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (1\text{ mol·L}^{-1})} = 12{,}03\text{ K}$$

Quindi l'Equazione 4a può essere scritta come

$$K = \left(\frac{T}{12{,}03\text{ K}}\right)^{\Delta n_r} K_c$$

Per applicare questa equazione, identifichiamo il valore di Δn_r della reazione, poi convertiamo la temperatura alla scala Kelvin e riordiniamo l'equazione in modo da ricavare K_c.

Quali ipotesi dovete fare? Bisogna assumere che i gas abbiano un comportamento ideale.

RISOLUZIONE

Dall'equazione chimica e dalle condizioni di reazione,

$$\Delta n_r = 2 - (2 + 1) = -1 \text{ e } T = 400 + 273{,}15\text{ K} = 673\text{ K}$$

Dalla relazione $K = (T/12{,}03\text{ K})^{\Delta n_r} K_c$ nella forma $K_c = (T/12{,}03\text{ K})^{-\Delta n_r} K$,

$$K_c = \left(\frac{673\text{ K}}{12{,}03\text{ K}}\right)^{\overbrace{-(-1)}^{1}} \times (3{,}1 \times 10^4) = 1{,}7 \times 10^6$$

Autoesame 5H.2A A 127 °C la costante di equilibrio K per la sintesi dell'ammoniaca è 41. Quale valore ha K_c a tale temperatura?

[*Risposta*: $\Delta n_r = -2$, perciò $K_c = 4{,}5 \times 10^4$]

Autoesame 5H.2B A 127 °C la costante di equilibrio K per $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ è 47,9. Quale valore ha K_c a tale temperatura?

Esercizi correlati 5H.5, 5H.6

Ai fini dei calcoli termodinamici gli equilibri in fase gassosa si esprimono in funzione di K, ma, per calcoli pratici, essi possono essere espressi in termini di concentrazioni molari, usando l'Equazione 4.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato come correlare l'espressione della costante di equilibrio al modo in cui è scritta l'equazione chimica. Sapete anche come convertire una costante di equilibrio di una reazione in fase gassosa in un'espressione in funzione delle concentrazioni molari.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare l'effetto che l'inversione della reazione o la moltiplicazione dell'equazione chimica per un certo fattore, o la sua combinazione con un'altra equazione hanno su K (Tabella 5H.1).
- ☐ **2.** Passare da K a K_c (Esempio 5H.1).

CAPITOLO 5H Esercizi

5H.1 Per la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 400 K, $K = 41$. Stabilite il valore di K per ognuna delle reazioni seguenti considerate alla stessa temperatura:
(a) $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$
(b) $1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$
(c) $2\ N_2(g) + 6\ H_2(g) \rightleftharpoons 4\ NH_3(g)$

5H.2 La costante di equilibrio della reazione $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ ha il valore $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K. Stabilite il valore di K per ognuna delle reazioni seguenti considerate alla stessa temperatura:
(a) $1/2\ NO(g) + 1/4\ O_2(g) \rightleftharpoons 1/2\ NO_2(g)$
(b) $4\ NO_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 2\ O_2(g)$
(c) $6\ NO(g) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 6\ NO_2(g)$

5H.3 Utilizzate le informazioni riportate nella Tabella 5G.2 per calcolare K a 300 K per la reazione $2\ BrCl(g) + H_2(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + 2\ HCl(g)$.

5H.4 Utilizzate le informazioni riportate nella Tabella 5G.2 per calcolare K a 500 K per la reazione $2\ NH_3(g) + 3\ I_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6\ HI(g)$.

5H.5 Per ciascuno dei seguenti equilibri determinate K_c a partire dal valore di K:
(a) $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$, $K = 1{,}8 \times 10^{-2}$ a 500 K
(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K = 167$ a 1073 K

5H.6 Per ciascuno dei seguenti equilibri determinate K_c a partire dal valore di K:
(a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K = 3{,}4$ a 1000 K
(b) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, $K = 9{,}4 \times 10^{-2}$ a 24 °C

CAPITOLO **5I**

Calcoli relativi agli equilibri

Quali sono gli altri modi di scrivere una costante di equilibrio?

In che modo la composizione all'equilibrio si correla a K?

Capitolo 5H Forme alternative della costante di equilibrio → **Capitolo 5I** Calcoli relativi agli equilibri

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La conoscenza della costante di equilibrio per una reazione permette di prevedere la composizione della miscela di reazione all'equilibrio. Questa capacità è estremamente utile in tutta la chimica, specialmente nello studio degli acidi e delle basi e delle altre reazioni in soluzione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete sapere come si scrive la costante di equilibrio per una data reazione (Capitoli 5G e 5H) e qual è la relazione tra la costante di equilibrio e l'energia libera di reazione (Capitolo 5G). I calcoli fanno uso della stechiometria di reazione, trattata in *Fondamenti* L.

La costante di equilibrio riassume la composizione di una miscela di reazione che ha raggiunto l'equilibrio. Può essere impiegata per prevedere le pressioni parziali all'equilibrio delle singole specie o le concentrazioni di reagenti e prodotti, note le condizioni di partenza. Vi sono due fasi in questa trattazione: primo, si deve capire il significato qualitativo della grandezza della costante di equilibrio; secondo, la si deve usare quantitativamente per prevedere le concentrazioni o le pressioni parziali reali nella miscela di reazione.

5I.1 Il grado di avanzamento della reazione

Come abbiamo fatto nel Capitolo 5G, il significato della costante di equilibrio può essere compreso sia da un punto di vista cinetico, sia da uno termodinamico.

COME SI SPIEGA?

...utilizzando la cinetica

- K è grande quando la costante cinetica per la reazione diretta è maggiore della costante cinetica per la reazione inversa; cioè, $K \gg 1$ quando $k_v \gg k_v'$.
- K è piccola quando la costante cinetica per la reazione inversa è maggiore della costante cinetica per la reazione diretta; cioè, $K \ll 1$ quando $k_v' \gg k_v$.

...utilizzando la termodinamica

- K è grande quando ΔG_r° per una reazione è fortemente negativa.
- K è piccola quando ΔG_r° per una reazione è fortemente positiva.

Quando K è grande, la reazione procede fin quasi a completamento prima che venga raggiunto l'equilibrio e la miscela di reazione è costituita quasi esclusivamente dai prodotti. Al contrario, quando K è piccola, l'equilibrio si raggiungerà quando la reazione si sarà svolta soltanto in piccola misura. Consideriamo, per esempio, la reazione

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) \qquad K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}P_{Cl_2}}$$

L'esperienza dimostra che, a 500 K, $K = 4{,}0 \times 10^{18}$. Un valore così grande di K dice che il sistema non perviene all'equilibrio fino a quando la maggior parte dei reagenti non sia stata trasformata in HCl, e infatti la reazione va quasi a completamento. Consideriamo ora la reazione

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2}P_{O_2}}$$

Sperimentalmente si constata che $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$ a 800 K; questo valore piccolissimo di K indica che nel sistema l'equilibrio è raggiunto quando si è for-

O Quando un'equazione chimica viene moltiplicata per un fattore, la costante di equilibrio deve essere elevata a una potenza pari a tale fattore e quindi cambia ordine di grandezza a seconda di come viene scritta l'equazione (Capitolo 5H); per questo motivo le regole qui definite sono solo linee-guida di carattere generale.

mata solo una piccola quantità di prodotto. I reagenti N_2 e O_2 rimangono le specie prevalenti nel sistema, persino all'equilibrio.

Per equazioni chimiche scritte con i minimi coefficienti stechiometrici interi, queste considerazioni si possono riassumere nel modo seguente (Figura 5I.1):

- valore di K grande (maggiore di circa 10^3): l'equilibrio favorisce i prodotti;
- valore di K intermedio (approssimativamente nell'intervallo 10^{-3}–10^3): l'equilibrio non favorisce fortemente né i reagenti né i prodotti;
- valore di K piccolo (minore di circa 10^{-3}): l'equilibrio favorisce i reagenti.

ESEMPIO 5I.1 Il calcolo della composizione di equilibrio

Il cloruro di idrogeno, HCl, può essere prodotto commercialmente facendo reagire H_2 e Cl_2 in un fornetto di grafite. Supponete di essere ingegneri chimici al lavoro su questa reazione. Dovete conoscere la composizione attesa all'equilibrio, allo scopo di controllare la reazione. In una miscela di equilibrio di HCl, Cl_2 e H_2, la pressione parziale di H_2 è 4,2 mPa e quella di Cl_2 8,3 mPa. Quale sarà la pressione parziale in bar di HCl a 500 K, data $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ per $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$?

PREVISIONE Poiché la costante di equilibrio è molto grande, ci si attende che all'equilibrio vi sia un'elevata pressione parziale del prodotto, HCl.

STRATEGIA All'equilibrio le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti (in bar, 1 bar = 10^5 Pa) soddisfano l'espressione di K, quindi si riordina l'espressione per ricavare l'unica concentrazione incognita e si introducono i dati.

RISOLUZIONE Per prima cosa, si convertono le pressioni parziali in bar, impiegando il fattore di conversione 1 bar = 10^5 Pa; Le pressioni parziali sono $P_{H_2} = 4{,}2 \times 10^{-8}$ bar, $P_{Cl_2} = 8{,}3 \times 10^{-8}$ bar. Si scrive l'espressione della costante di equilibrio per la reazione data.

Da $K = (P_{HCl})^2/P_{H_2}P_{Cl_2}$

$$P_{HCl} = (KP_{H_2}P_{Cl_2})^{1/2} = \{(4{,}0 \times 10^{18})(4{,}2 \times 10^{-8})(8{,}3 \times 10^{-8})\}^{1/2} = 1{,}2 \times 10^2$$

Ristabilendo le unità, questa pressione parziale è $1{,}2 \times 10^2$ bar, o 0,12 kbar.

CONCLUSIONE Come previsto, all'equilibrio, la pressione parziale del prodotto nel sistema, 120 bar, è assolutamente preponderante rispetto alla piccolissima pressione parziale dei reagenti.

Autoesame 5I.1A Supponiamo che le pressioni parziali di equilibrio di H_2 e di Cl_2 siano entrambe 1,0 μPa. Quale sarà a 500 K la pressione di HCl, data $K = 4{,}0 \times 10^{18}$?

[*Risposta*: $P_{HCl} = 20$ mbar]

Autoesame 5I.1B Supponiamo che nella reazione $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ le pressioni parziali di equilibrio di N_2 e di O_2 a 800 K siano entrambe 52 kPa. Quale sarà (in pascal) a 800 K la pressione parziale di NO se $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$?

Esercizi correlati 5I.1-5I.6

Se il valore di K è grande, all'equilibrio sono favoriti i prodotti (l'equilibrio è «spostato verso destra»); se il valore di K è piccolo, sono favoriti i reagenti (l'equilibrio «è spostato verso sinistra»).

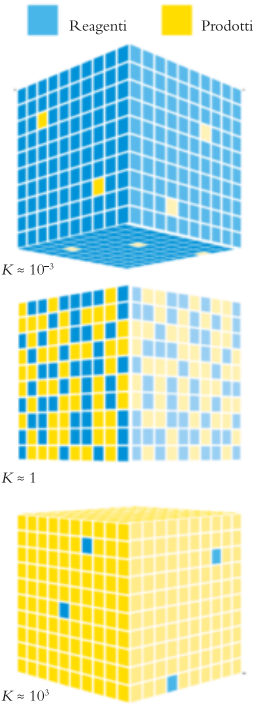


Figura 5I.1 L'entità della costante di equilibrio indica se sono favoriti i reagenti o i prodotti. Nel disegno i reagenti sono rappresentati da cubetti azzurri, i prodotti da cubetti gialli. Si noti che i reagenti sono favoriti se K è piccola (in alto), mentre i prodotti sono favoriti quando K è grande (in basso), mentre reagenti e prodotti sono ugualmente abbondanti se $K = 1$.

5I.2 Il verso di svolgimento della reazione

Supponiamo che il sistema considerato non sia in equilibrio. Per esempio, sono date le concentrazioni di reagenti e prodotti per uno stadio arbitrario della reazione. Come possiamo stabilire se essa tende a fornire altro prodotto oppure a decomporre quest'ultimo nei reagenti? Per stabilire se una particolare miscela di reagenti e prodotti tende a fornire questi ultimi o meno, confrontiamo Q con K:

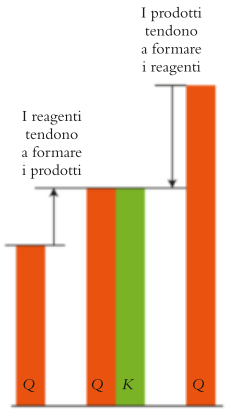


Figura 5I.2 La grandezza relativa del quoziente di reazione Q e della costante di equilibrio K indica il verso nel quale tende a evolvere la miscela considerata. Le frecce mostrano che, se $Q < K$, i reagenti tendono a dare i prodotti (a sinistra), mentre, quando è $Q > K$, sono i prodotti che tendono a dare i reagenti (a destra). Quando il quoziente di reazione diviene uguale alla costante di equilibrio non si registra più alcuna tendenza al cambiamento.

Animazione 5I.2

- se $Q < K$, le concentrazioni o le pressioni parziali dei prodotti sono troppo piccole rispetto a quelle dei reagenti perché sussista l'equilibrio. Quindi, la reazione tende a evolvere verso la formazione dei prodotti;
- se $Q = K$, la miscela possiede la composizione di equilibrio e non ha tendenza alcuna a modificarsi in un verso o nell'altro.
- se $Q > K$, è spontanea la reazione inversa e i prodotti tendono a decomporsi nei reagenti.

La Figura 5I.2 riassume tali criteri, che possono essere interpretati sia in termini cinetici, sia in termini termodinamici.

COME SI SPIEGA?

...utilizzando la cinetica

A titolo di esempio, consideriamo la semplice reazione $A \rightleftharpoons B$.

- Se $k_v[A] > k_v'[B]$, la velocità della reazione diretta è maggiore della velocità della reazione inversa e la miscela procede verso i prodotti.
- Se $k_v[A] = k_v'[B]$, la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa e la miscela non ha alcuna tendenza ad evolvere nell'una o nell'altra direzione.
- Se $k_v[A] < k_v'[B]$, la velocità della reazione inversa è maggiore della velocità della reazione diretta e la miscela procede verso i reagenti.

...utilizzando la termodinamica

Un diagramma dell'energia libera della miscela di reazione in funzione della composizione (Figura 5I.3) mostra che la reazione tende a procedere verso la composizione individuata dal minimo della curva, perché quello è il verso in cui l'energia libera diminuisce. La composizione nel punto di minimo della curva – il minimo dell'energia libera – individua la condizione di equilibrio. In un sistema che si trovi in equilibrio (punto di minimo dell'energia libera) qualsiasi cambiamento provocherebbe un aumento dell'energia libera, quindi tale cambiamento non sarebbe spontaneo né in un verso né nell'altro. Quando il minimo di energia libera si situa molto vicino ai prodotti puri la composizione di equilibrio favorisce fortemente questi ultimi, e «la reazione va praticamente a completamento» (Figura 5I.3a). Se, invece, il minimo di energia libera si situa molto vicino ai reagenti, la composizione di equilibrio favorisce questi ultimi e in pratica «la reazione non avanza» (Figura 5I.3b).

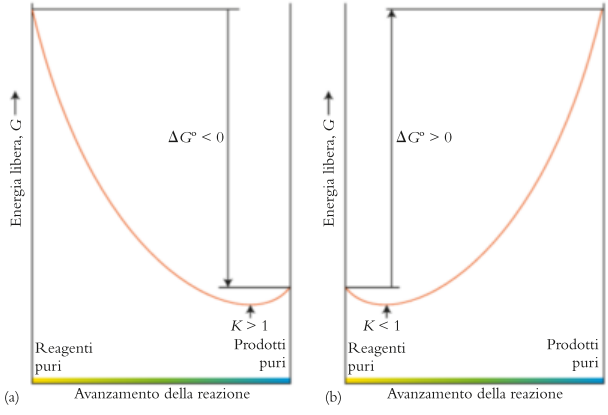


Figura 5I.3 (a) Una reazione che tende potenzialmente a completarsi ($K > 1$) vede il minimo della curva dell'energia libera (la posizione di equilibrio) collocarsi in vicinanza dei prodotti. (b) La reazione che tende poco a formare i prodotti ($K < 1$) vede il minimo della curva dell'energia libera situarsi vicino ai reagenti puri.

È utile sapere che... il carattere spontaneo o meno di una reazione dipende da ΔG, non da $\Delta G°$. Il fatto che una reazione sia spontanea o meno dipende dallo stadio che essa ha raggiunto, pertanto è più corretto dire che $K > 1$ per le reazioni con $\Delta G_r°$ negativo, piuttosto che la reazione è spontanea. Tuttavia, per reazioni aventi costanti di equilibrio molto elevate, è decisamente improbabile che una qualsiasi miscela di reagenti preparata in laboratorio corrisponda a $Q > K$, per questo si è soliti dire che tali reazioni sono «spontanee».

ESEMPIO 5I.2 **Prevedere il verso di svolgimento delle reazioni**

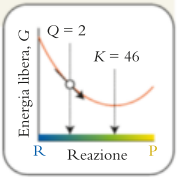
Supponete di essere ingegneri chimici impiegati in uno stabilimento che produce ioduro di idrogeno. State studiando l'efficienza del processo di produzione: se conoscete il valore di K, potete prevedere in quale direzione tenderà a decorrere la reazione, per qualsiasi composizione. Una miscela di idrogeno e iodio, ciascuno alla pressione parziale di 55 kPa, e di ioduro di idrogeno, a 78 kPa, è stata introdotta in un recipiente riscaldato a 783 K. A tale temperatura la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ ammette la costante di equilibrio $K = 46$. Determinate se HI tenda a formarsi o a decomporsi in $H_2(g)$ e $I_2(g)$.

STRATEGIA Si calcola Q e lo si confronta con K. Se $Q > K$ i prodotti dovranno decomporsi nei reagenti fino a che le concentrazioni non siano compatibili con K. Il contrario è vero se $Q < K$; in tal caso devono formarsi altri prodotti.

RISOLUZIONE Si introducono nel quoziente di reazione i dati, notando che 1 kPa equivale a 0,01 bar.

Da $Q = (P_{HI})^2/P_{H_2}P_{I_2}$,

$$Q = \frac{(0{,}78)^2}{0{,}55 \times 0{,}55} = 2{,}0$$



Essendo $Q < K$, la reazione tenderà a formare più prodotti, consumando, ovviamente, altri reagenti.

Autoesame 5I.2A Si è preparata una miscela di H_2, N_2 e NH_3 rispettivamente alle pressioni parziali di 22 kPa, 44 kPa e 18 kPa, riscaldandola poi a 500 K; a questa temperatura, per la reazione C si ha $K = 3{,}6 \times 10^{-2}$. Stabilite se l'ammoniaca tende a formarsi o a decomporsi.

[*Risposta*: $Q = 6{,}9 > K$; tende a decomporsi]

Autoesame 5I.2B La reazione $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ ha $K = 0{,}15$ a 298 K. Si è preparata a 298 K una miscela di N_2O_4 e NO_2 alla pressione iniziale parziale rispettivamente di 2,4 bar e 1,2 bar. Quale composto tende ad aumentare la propria pressione parziale?

Esercizi correlati 5I.7-5I.12

Una reazione tende a formare i prodotti se $Q < K$, e a formare i reagenti se $Q > K$.

5I.3 Calcoli con le costanti di equilibrio

La costante di equilibrio di una reazione ci dà informazioni circa la composizione di equilibrio a una data temperatura, tuttavia molto spesso conosciamo solo la composizione iniziale della miscela di reazione e, apparentemente, disponiamo di informazioni incomplete sulla composizione di equilibrio. In effetti, se si conosce il valore di K la composizione di equilibrio può essere dedotta, di solito, basandosi sulla stechiometria della reazione. Il modo più agevole di procedere è compilare una **tabella di equilibrio**, che mostri la composizione iniziale, le variazioni necessarie a raggiungere l'equilibrio in funzione di una qualche quantità incognita x e la composizione finale (di equilibrio). Il procedimento è riassunto nell'inserto «In pratica…» 5I.1 e illustrato negli esempi che seguono.

IN PRATICA... **5I.1 Come costruire e utilizzare una tabella di equilibrio**

Il fondamento concettuale

La composizione di una miscela di reazione tende a modificarsi fino a quando le concentrazioni molari dei soluti o le pressioni parziali dei gas non risultino tali che $Q = K$. La variazione di quantità di un componente si collega a quella degli altri tramite la stechiometria della reazione.

Il procedimento

Fase 1 Si scrive l'equazione chimica bilanciata dell'equilibrio e la corrispondente espressione della costante di equilibrio. Si costruisce quindi la tabella di equilibrio sul modello di quella qui riportata, intestando le colonne alle specie partecipanti alla reazione. Se per una reazione che impiega dei gas è data K_c (Capitolo 5H), si procede allo stesso modo, ma scrivendo le concentrazioni molari per tutte le specie.

	Specie 1	Specie 2	Specie 3	. . .
Composizione iniziale				. . .
Variazione di composizione				. . .
Composizione finale				. . .

La prima riga della tabella mostra come si è preparato il sistema reagente prima che avesse avuto inizio la reazione. Come sempre, si usano le concentrazioni molari (in moli per litro) e le pressioni parziali (in bar), omettendo le unità di misura. Si tralasciano i solidi e i liquidi puri, in quanto non compaiono nell'espressione dell'equilibrio.

Fase 2 Si scrivono nella seconda riga le variazioni di composizione necessarie affinché la reazione si porti all'equilibrio.

Se non si conoscono le variazioni le si formula come x o un multiplo di x e poi si applica la stechiometria della reazione bilanciata per esprimere le altre variazioni in funzione di x.

Fase 3 Si scrive nella terza riga la composizione di equilibrio in funzione di x, addizionando al valore iniziale di ciascuna sostanza (fase 1) la variazione formulata nella fase 2. Una variazione di composizione può essere in sé negativa (diminuzione) o positiva (aumento), ma ciascuna concentrazione o pressione parziale di equilibrio non può che essere positiva.

Fase 4 Si applica la costante di equilibrio per determinare il valore di x, la variazione incognita di concentrazione molare o di pressione parziale, e si trovano i valori di equilibrio per ciascuna specie.

È utile sapere che... è sempre bene verificare la correttezza del risultato introducendo in K la composizione di equilibrio ottenuta.

Quando la variazione di composizione (x) è inferiore al 5% del valore iniziale una tecnica di approssimazione può semplificare grandemente i calcoli. In questo caso si suppone che x sia trascurabile in addizione o in sottrazione al numero in esame e quindi si sostituiscono tutte le espressioni come $A - x$ o $A - 2x$ con A. Ovviamente, quando x compare da solo, lo si lascia immutato. Per fare un esempio: se $2x \ll 0{,}1$ (più specificamente, se $2x < 0{,}005$) un'espressione come $(0{,}1 - 2x)^2x$ si semplifica in $(0{,}1)^2x$. Al termine del calcolo occorre verificare che il valore di x calcolato sia effettivamente più piccolo di circa il 5% dei valori iniziali. Se non è così, occorre risolvere l'equazione senza ricorrere ad approssimazioni.

È utile sapere che... ora che i metodi computazionali e i calcolatori in grado di risolvere equazioni sono praticamente universali, la tecnica di approssimazione non è necessaria, tranne che per sviluppare equazioni o nei casi in cui il software di calcolo non sia disponibile.

Il procedimento di approssimazione è illustrato nell'Esempio 5I.3.

In alcuni casi l'equazione estesa di x è di secondo grado, della forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Quando il procedimento di approssimazione non è applicabile si ricavano le soluzioni esatte di questa equazione, che sono

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Si deve decidere quale delle due soluzioni sia quella valida (quella con il segno positivo davanti alla radice quadrata o quella col segno negativo) riflettendo su quale delle due risulti chimicamente possibile.

Per l'illustrazione di questo procedimento vedi Esempio 5I.4.

In certi casi l'equazione di x in funzione di K può essere un polinomio di ordine superiore. Se non è lecito approssimare, un metodo di risoluzione può essere quello di ricorrere alla calcolatrice grafica o a un software matematico che consentano di giungere alle radici dell'equazione.

ESEMPIO 5I.3 **Il calcolo della composizione di equilibrio per approssimazione**

L'ossido di diazoto, N_2O, comunemente noto come «gas esilarante», è stato impiegato per la prima volta come anestetico in odontoiatria nel 1844. Supponete di essere chimici che cercano di preparare N_2O a partire da N_2 e O_2; potreste voler conoscere la composizione di equilibrio attesa. Si supponga di introdurre in un recipiente di 10,0 L una miscela di 0,482 mol N_2 e 0,933 mol O_2, per formare N_2O a 800 K; a questa temperatura, $K = 3{,}2 \times 10^{-28}$ per la reazione $2\ N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ N_2O(g)$. Calcolate la pressione parziale dei gas nella miscela di equilibrio.

PREVISIONE Poiché la costante di equilibrio è molto piccola, ci si attende che l'equilibrio si instauri non appena si sia formata una piccolissima quantità del prodotto.

STRATEGIA Si applica il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» 5I.1. Poiché i dati sono forniti in litri e le pressioni devono risultare in bar, si usa il valore di R che include queste unità (più esattamente, $L \cdot bar \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

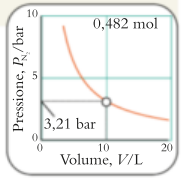
Quali ipotesi dovete fare? Si assume che tutti i gas abbiano comportamento ideale e, dato che il valore di K è così piccolo, che il prodotto si formi in quantità a tal punto piccole da lasciare invariate le pressioni parziali dei reagenti.

RISOLUZIONE

Innanzitutto si determinano le pressioni parziali dei reagenti. Applicando $P_J = n_J RT/V$,

$$P_{N_2} = \frac{(0{,}482\ \text{mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (800.\ \text{K})}{10{,}0\ \text{L}}$$

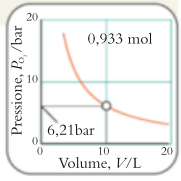
$$= 3{,}21\ \text{bar}$$



Applicando $P_J = n_J RT/V$,

$$P_{O_2} = \frac{(0{,}933\ \text{mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (800\ \text{K})}{10{,}0\ \text{L}}$$

$$= 6{,}21\ \text{bar}$$

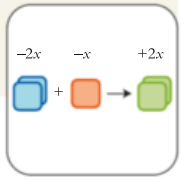


Fase 1 Si scrive la costante di equilibrio per la reazione e si predispone la tabella di equilibrio. Si compila la prima riga con le pressioni iniziali dei reagenti.

$$2\ N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ N_2O(g) \qquad K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2(P_{O_2})}$$

	N_2	O_2	N_2O
Pressione parziale iniziale	3,21	6,21	0
Variazione della pressione parziale			
Pressione parziale di equilibrio			

Fase 2 Si scrivono le variazioni nella composizione necessarie per raggiungere l'equilibrio e si compila la seconda riga della tabella di equilibrio. La stechiometria della reazione implica che se la pressione parziale di O_2 diminuisce di x, allora la pressione parziale di N_2 diminuisce di $2x$ e quella di N_2O aumenta di $2x$.



	N_2	O_2	N_2O
Pressione parziale iniziale	3,21	6,21	0
Variazione della pressione parziale	$-2x$	$-x$	$+2x$
Pressione parziale di equilibrio			

Fase 3 Si addizionano i valori nelle prime due righe e si scrive la composizione di equilibrio in funzione di x.

	N_2	O_2	N_2O
Pressione parziale iniziale	3,21	6,21	0
Variazione della pressione parziale	$-2x$	$-x$	$+x$
Pressione parziale di equilibrio	$3{,}21 - 2x$	$6{,}21 - x$	$+2x$

Fase 4 Si inseriscono i valori presenti nella terza riga nell'espressione di K. Assumendo, per approssimazione, che $x \ll 3{,}21$ e $6{,}21$, si risolve l'espressione dell'equilibrio per x.

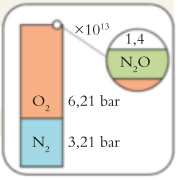
$$K = \frac{(2x)^2}{(3{,}21 - 2x)^2(6{,}21 - x)} \approx \frac{(2x)^2}{(3{,}21)^2(6{,}21)}$$

$$x \approx \left\{\frac{(3{,}21)^2 \times (6{,}21) \times (3{,}2 \times 10^{-28})}{4}\right\}^{1/2} = 7{,}2 \times 10^{-14}$$

Il valore di $2x$ è piccolissimo a confronto con 3,21 (ben minore del 5% di esso), quindi l'approssimazione è valida. Si può concludere che, all'equilibrio,

Da $P_{N_2} = 3{,}21 - 2x$ bar

$$P_{N_2} = 3{,}21 \text{ bar}$$



Da $P_{O_2} = 6{,}21 - x$ bar

$$P_{O_2} = 6{,}21 \text{ bar}$$

Da $P_{N_2O} = 2x$ bar

$$P_{N_2O} = 1{,}4 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

CONCLUSIONE Come previsto, il prodotto si forma in quantità piccolissime e le pressioni iniziali dei reagenti sono rimaste sostanzialmente invariate. Introdotti nell'espressione completa della costante di equilibrio, tali valori forniscono $K = 3{,}1 \times 10^{-28}$, in buon accordo con il valore sperimentale.

Autoesame 5I.3A In un recipiente rigido ed ermeticamente chiuso sono presenti azoto e idrogeno alla pressione parziale iniziale rispettivamente di 0,010 e 0,020 bar. La miscela viene riscaldata alla temperatura alla quale $K = 0{,}11$ per $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Quale sarà la pressione parziale di ciascuna delle sostanze all'equilibrio?

[*Risposta*: N_2, 0,010 bar; H_2, 0,020 bar; NH_3, $9{,}4 \times 10^{-5}$ bar]

Autoesame 5I.3B Si aggiunge cloruro di idrogeno a un recipiente contenente iodio solido finché la sua pressione parziale raggiunge 0,012 bar. Alla temperatura dell'esperimento, $K = 3{,}5 \times 10^{-32}$ per la reazione $2\,HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + Cl_2(g)$. Supponete che all'equilibrio residui una certa quantità di I_2. Quale sarà la pressione parziale di ciascuna delle sostanze gassose all'equilibrio?

Esercizi correlati 5I.15, 5I.17, 5I.29, 5I.30

ESEMPIO 5I.4 **Il calcolo della composizione di equilibrio risolvendo un'equazione di secondo grado**

Il pentacloruro di fosforo, PCl_5, è impiegato per convertire gli alcoli (come CH_3CH_2OH) in cloruri alchilici (come CH_3CH_2Cl). Supponete di essere chimici industriali a cui è stato richiesto di preparare del PCl_5 dalla reazione di PCl_3 e Cl_2. Tuttavia, a temperature elevate, PCl_5 si decompone nei composti di partenza, perciò è importante fare una stima della composizione di equilibrio della miscela di reazione. Supponete di introdurre 3,12 g di PCl_5 in un recipiente del volume di 500 mL e di lasciare che il campione raggiunga l'equilibrio con i propri prodotti di decomposizione tricloruro di fosforo e cloro a 250 °C, quando $K = 78{,}3$ per la reazione $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Determinate la composizione della miscela di equilibrio.

PREVISIONE Poiché la costante di equilibrio non è né molto piccola né molto grande, ci si attende che all'equilibrio le pressioni parziali dei reagenti siano simili a quelle dei prodotti.

STRATEGIA Si applica il procedimento generale illustrato nell'inserto «In pratica…» 5I.1. Poiché i dati sono espressi in litri e le pressioni devono essere calcolate in bar, si impiega il valore di R che contiene tali unità (cioè $L \cdot bar \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

RISOLUZIONE Dapprima si calcola la pressione parziale di PCl_5 (le pressioni parziali iniziali di PCl_3 e di Cl_2 sono nulle).

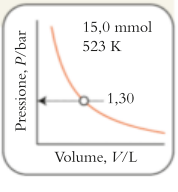
Da $n_J = m_J/M_J$, la quantità di PCl_5 introdotta nel sistema è:

$$n_{PCl_5} = \frac{3{,}12 \text{ g}}{208{,}24 \text{ g·mol}^{-1}} = \frac{3{,}12}{208{,}24} \text{ mol} = 0{,}0150\ldots \text{ mol}$$

Da $P_J = n_J RT/V$, la pressione parziale iniziale di PCl_5 è quindi

$$P_{PCl_5} = (0{,}0150\ldots \text{ mol}) \times \frac{(8{,}3145 \times 10^{-2} \text{ L·bar·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (523 \text{ K})}{0{,}500 \text{ L}}$$

$$= 1{,}30 \text{ bar}$$

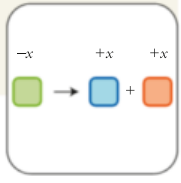


Fase 1 Si scrive l'espressione dell'equilibrio e si costruisce la tabella dell'equilibrio. Si compila la prima riga con le pressioni iniziali dei reagenti.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Pressione parziale iniziale	1,30	0	0
Variazione della pressione parziale			
Pressione parziale di equilibrio			

Fase 2 Si scrivono le variazioni nella composizione necessarie per raggiungere l'equilibrio e si compila la seconda riga della tabella di equilibrio. La stechiometria della reazione implica che se la pressione parziale di PCl_5 diminuisce di x, allora le pressioni parziali di PCl_3 e di Cl_2 aumentano di x.



	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Pressione parziale iniziale	1,30	0	0
Variazione della pressione parziale	$-x$	$+x$	$+x$
Pressione parziale di equilibrio			

Fase 3 Si addizionano i valori nelle prime due righe e si scrivono i valori all'equilibrio.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Pressione parziale iniziale	1,30	0	0
Variazione della pressione parziale	$-x$	$+x$	$+x$
Pressione parziale di equilibrio	$1,30 - x$	$+x$	$+x$

Fase 4 Si sostituiscono i valori della composizione di equilibrio nell'espressione di K.

$$K = \frac{x^2}{1,30 - x}$$

Risistemando l'equazione:

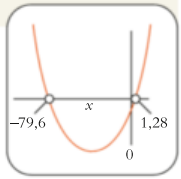
$$x^2 + Kx - 1,30K = 0$$

Sostituendo il valore di K:

$$x^2 + 78,3x - 102 = 0$$

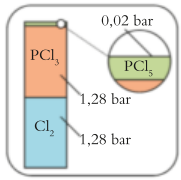
Risolvendo per x utilizzando la formula quadratica si ottiene

$$x = \{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}\}/2a$$
$$= \frac{-78,3 \pm \{(78,3)^2 - 4 \times (-102)\}^{1/2}}{2}$$
$$= -79,6 \text{ o } 1,28$$



Dato che le pressioni parziali non possono non essere positive, e che x è la pressione parziale di PCl_3, sceglieremo come soluzione 1,28. Segue che, all'equilibrio:

Da $P_{PCl_5} = 1,30 - x$ bar, $P_{PCl_5} = 1,30 - 1,28$ bar $= 0,02$ bar
Da $P_{PCl_3} = x$ bar, $P_{PCl_3} = 1,28$ bar
Da $P_{Cl_2} = x$ bar, $P_{Cl_2} = 1,28$ bar



CONCLUSIONE Come previsto, all'equilibrio le concentrazioni dei reagenti assumono valori molto simili a quelle dei prodotti. La Figura 5I.4 illustra in che modo la reazione si avvicina all'equilibrio. Sostituendo i valori così calcolati nell'espressione dell'equilibrio si ottiene $K = 82$, in ragionevole accordo con il valore riportato nel testo dell'esercizio.

Autoesame 5I.4A Il (mono)cloruro di bromo, BrCl, si decompone in bromo e cloro e raggiunge l'equilibrio $2\ BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$, per il quale $K = 32$ a 500 K. Posto che al principio sia presente BrCl puro alla concentrazione di 3,30 mbar, quale sarà la sua pressione parziale all'equilibrio?

[*Risposta*: 0,3 mbar]

Autoesame 5I.4B Cloro e fluoro reagiscono a 2500 K producendo ClF, e raggiungono l'equilibrio $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF(g)$, con $K = 20$. Se si lascia che una miscela gassosa avente $P_{PCl_2} = 0{,}200$ bar, $P_{F_2} = 0{,}100$ bar e $P_{ClF} = 0{,}100$ bar pervenga all'equilibrio a 2500 K, quale sarà la pressione parziale finale di ClF?

Esercizi correlati 5I.19, 5I.20, 5I.25, 5I.26

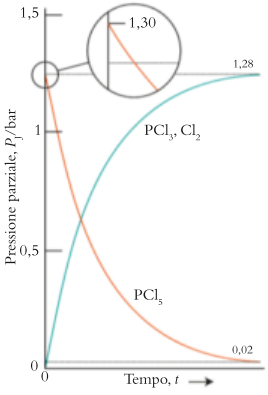


Figura 5I.4 L'avvicinamento all'equilibrio della composizione della miscela di reazione quando PCl_5 si decompone in un recipiente chiuso. Si noti che le curve di Cl_2 e di PCl_3 coincidono poiché si formano in quantità uguali.

Per calcolare la composizione di equilibrio di una miscela di reazione si costruisce una tabella basata sulla variazione delle pressioni parziali o delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, si esprime la costante di equilibrio in funzione di tali variazioni e si risolve l'equazione risultante.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Ora siete in grado di prevedere in quale direzione tenderà ad andare una reazione, confrontando il valore del quoziente di reazione, Q, con la costante di equilibrio, K. Avete anche imparato in che modo si determinano le concentrazioni o le pressioni parziali delle singole specie, partendo dalle condizioni iniziali e applicando la costante di equilibrio, compilando un'apposita tabella dell'equilibrio.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare una concentrazione di equilibrio da una composizione di equilibrio (Esempio 5I.1).
- ☐ **2.** Prevedere il verso di svolgimento di una reazione date K e la composizione della miscela di reazione (Esempio 5I.2).
- ☐ **3.** Servirsi di una tabella di equilibrio per effettuare i calcoli corrispondenti («In pratica…» 5I.1 ed Esempi 5I.3 e 5I.4).
- ☐ **4.** Eseguire delle approssimazioni, quando opportuno, e valutare la loro validità («In pratica…» 5I.1 ed Esempio 5I.3).

CAPITOLO 5I Esercizi

5I.1 A 500 K la costante di equilibrio della reazione $Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$ è $K_c = 0{,}031$. Posto che la composizione di equilibrio sia 0,495 mol·L^{-1} Cl_2 e 0,145 mol·L^{-1} BrCl, quale sarà la concentrazione molare di equilibrio di Br_2?

5I.2 La costante di equilibrio per la reazione $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ è $K = 3{,}5 \times 10^4$ a 760 °C. All'equilibrio la pressione parziale di PCl_5 risulta $2{,}4 \times 10^2$ bar, quella di PCl_3 8,32 bar. Quale sarà la pressione parziale di equilibrio di Cl_2?

5I.3 Una miscela di equilibrio in fase gassosa di H_2, I_2 e HI a 500 K contiene [HI] = $2{,}21 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} e $[I_2] = 1{,}46 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Dato il valore della costante di equilibrio riportato nella Tabella 5G.2, calcolate la concentrazione molare di equilibrio di H_2.

5I.4 Una miscela gassosa di equilibrio di H_2, Cl_2 e HCl a 1000 K contiene [HCl] = 0,352 mmol·L^{-1} e $[Cl_2] = 7{,}21$ mmol·L^{-1}. Basandovi sui dati riportati nella Tabella 5G.2, calcolate la concentrazione molare di equilibrio di H_2.

5I.5 In una miscela di equilibrio in fase gassosa di PCl_5, PCl_3 e Cl_2 a 500 K, $P_{PCl_5} = 1{,}18$ bar e $P_{Cl_2} = 5{,}43$ bar. Qual è la pressione parziale di PCl_3, data $K = 25$ per la reazione $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$?

5I.6 In una miscela di equilibrio in fase gassosa di $SbCl_5$, $SbCl_3$ e Cl_2 a 500 K, $P_{SbCl_5} = 0{,}072$ bar e $P_{SbCl_3} = 5{,}02$ mbar. Sapendo che per la reazione $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ è $K = 3{,}5 \times 10^{-4}$, calcolate la pressione parziale di equilibrio di Cl_2.

5I.7 Posto che $Q = 1{,}0$ per la reazione $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$ a 25 °C, la reazione tenderà a formare i prodotti o i reagenti, oppure sarà in equilibrio?

5I.8 Posto che $Q = 1{,}0 \times 10^{32}$ per la reazione $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ a 25 °C, la reazione tenderà a formare i prodotti o i reagenti, oppure sarà in equilibrio?

5I.9 Per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K = 160$ a 500 K. Dall'analisi della miscela alla temperatura suddetta si ricava la composizione $P_{H_2} = 0{,}20$ bar, $P_{I_2} = 0{,}10$ bar e $P_{HI} = 0{,}10$ bar. (a) Calcolate il quoziente di reazione. (b) La miscela di reazione si trova all'equilibrio? (c) In caso negativo, la tendenza è verso la formazione di più prodotti o di più reagenti?

5I.10 L'analisi di una miscela di reazione mostra la composizione N_2: 0,520 mol·L^{-1}, H_2: 0,485 mol·L^{-1} e NH_3: 0,102 mol·L^{-1} a 800 K. Alla temperatura suddetta $K_c = 0{,}278$ per la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(gs)$. (a) Calcolate il quoziente di reazione. (b) La miscela di reazione si trova all'equilibrio? (c) Altrimenti, la tendenza è verso la formazione di più prodotti o di più reagenti?

5I.11 Un recipiente di 0,500 L a 700 K contiene 1,20 mmol $SO_2(g)$, 0,5 mmol $O_2(g)$ e 0,10 mmol $SO_3(g)$. A tale temperatura per la reazione $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ è $K_c = 1{,}7 \times 10^6$. (a) Calcolate il quoziente di reazione. (b) Tende a formarsi altra $SO_3(g)$?

5I.12 Posto che $K_c = 62$ per la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 500 K, stabilite se tenderà a formarsi altra ammoniaca in un recipiente che alla suddetta temperatura contenga la miscela di composizione N_2: 1,25 mmol·L^{-1}, H_2: 4,58 mmol·L^{-1} e NH_3: 0,875 mmol·L^{-1}.

5I.13 (a) Un campione di 2 mmol $Cl_2(g)$ è stato introdotto in un recipiente di reazione di 2,0 L e riscaldato a 1000 K per studiarne la dissociazione in atomi di Cl. In base ai dati forniti dalla Tabella 5G.2 calcolate la composizione di equilibrio della miscela. Qual è la decomposizione percentuale di Cl_2? (b) Se, anziché cloro, si fossero poste nel recipiente 2,0 mmol F_2, quale sarebbe stata la composizione di equilibrio a 1000 K? (c) Basandovi sulle vostre risposte ad (a) e a (b) dite quale, tra Cl_2 e F_2, è più stabile rispetto alla decomposizione nei propri atomi a 1000 K.

5I.14 Un campione di 5 mmol $Cl_2(g)$ è stato introdotto in un pallone di 2,0 L e riscaldato a 1200 K, lasciando che si stabilisse l'equilibrio. Qual è la composizione di equilibrio del sistema? Basatevi sui dati della Tabella 5G.2. (b) Se, in luogo del cloro, si fossero introdotte nel recipiente 5,0 mol Br_2, quale sarebbe stata la composizione di equilibrio a 1200 K? (c) Basandovi sulle vostre risposte ad (a) e a (b) dite quale, tra Cl_2 e Br_2, è più stabile rispetto alla decomposizione nei propri atomi a 1200 K.

5I.15 In un pallone da 2,0 L a 24 °C si sono introdotte 0,400 mol $NH_3(g)$ e una certa quantità di NH_4HS solido, lasciando raggiungere l'equilibrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, per il quale $K_c = 1{,}6 \times 10^{-4}$. Quali sono le concentrazioni di equilibrio di NH_3 e di H_2S?

5I.16 (a) $NaHCO_3$ solido è stato introdotto in un contenitore rigido da 2,50 L e riscaldato a 160 °C, fino al raggiungimento dell'equilibrio $2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$. All'equilibrio, rimane una parte del materiale di partenza e la pressione totale nel recipiente è 7,68 bar. Qual è il valore di K? (b) Si ripete la reazione, ma questa volta il recipiente contiene inizialmente non solo il reagente solido ma anche CO_2, con una pressione parziale di 1,00 bar. Quali sono le concentrazioni di equilibrio di CO_2 e H_2O nel nuovo esperimento?

5I.17 Per la reazione $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, $K_c = 1{,}00 \times 10^{-5}$ a 1200 °C. Calcolate le concentrazioni molari di equilibrio di NO, N_2 e O_2 in un pallone da 1,00 L contenente inizialmente 0,114 mol N_2 e 0,114 mol O_2.

5I.18 Per la reazione $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, $K_c = 1{,}00 \times 10^{-5}$ a 1200 °C. Calcolate le concentrazioni molari di equilibrio di NO, N_2 e O_2 in un pallone da 10,00 L contenente inizialmente 0,312 mol N_2 e 0,407 mol O_2.

5I.19 In un pallone da 3,00 L si sono introdotte 0,400 mol H_2 e 1,60 mol I_2 sottoponendo la miscela a riscaldamento. All'equilibrio aveva reagito il 60,0% dell'idrogeno. Quale risulta la costante di equilibrio K della reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ alla temperatura suddetta?

5I.20 In un reattore da 25,0 L si sono introdotte 0,20 mol N_2 e 0,20 mol H_2 sottoponendo la miscela a riscaldamento. All'equilibrio aveva reagito il 5,0% dell'azoto. Quale risulta la costante di equilibrio K_c della reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ alla temperatura suddetta?

5I.21 La costante di equilibrio K_c della reazione $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$ è 0,66 a 2000 °C. Disponendo 0,28 g di CO(g) e 0,032 g di $O_2(g)$ in un pallone da 2,0 L e riscaldando il tutto a 2000 °C, quale sarà la composizione di equilibrio del sistema? (Per risolvere l'equazione di terzo grado ci si può servire di un software grafico o di una calcolatrice.)

5I.22 Nel processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca $K = 0{,}036$ per la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 500 K. Caricando un reattore di 2,0 L con 1,42 bar di N_2 e 2,87 bar di H_2, quali saranno le pressioni parziali di equilibrio della miscela?

5I.23 Una miscela di reazione costituita da 2,00 mol CO e 3,00 mol H_2 è posta in un reattore di 10,0 L e riscaldata a 1200 K. All'equilibrio sono presenti 0,478 mol CH_4. Determinate il valore di K_c per la reazione $CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ a 1200 K.

5I.24 Una miscela costituita da 1,000 mol $H_2O(g)$ e 1,000 mol CO(g) è posta in un reattore di 10,00 L a 800 K. All'equilibrio sono presenti 0,665 mol $CO_2(g)$ per effetto della reazione $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. Quali sono (a) le concentrazioni di equilibrio delle diverse sostanze, (b) il valore di K_c a 800 K?

5I.25 Una miscela di reazione è preparata mescolando 0,100 mol SO_2, 0,200 mol NO_2, 0,100 mol NO e 0,150 mol SO_3 in un pallone di 5,00 L. Si permette che la reazione $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$ pervenga all'equilibrio a 460 °C, quando $K_c = 85{,}0$. Qual è la concentrazione di equilibrio di ciascuna sostanza?

5I.26 Un campione di 0,100 mol di H_2S è stato introdotto in un reattore da 10,0 L e riscaldato a 1132 °C. All'equilibrio sono presenti 0,0285 mol H_2. Calcolate il valore di K_c per la reazione $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$ a 1132 °C.

5I.27 La costante di equilibrio $K_c = 0{,}56$ per la reazione $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ a 250 °C. All'analisi si è trovato che in un pallone da 0,500 L a 250 °C sono presenti 1,50 mol PCl_5, 3,00 mol PCl_3 e 0,500 mol Cl_2. (a) La reazione si trova all'equilibrio? (b) In caso contrario, in quale verso tende a procedere? (c) Quale sarebbe la composizione di equilibrio del sistema di reazione?

5I.28 Un campione di 0,0,724 mol di PCl_5 è posto in un reattore da 500 mL. Quale sarà la concentrazione di ciascuna sostanza quando la reazione $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ha raggiunto l'equilibrio a 250 °C (quando $K_c = 1{,}80$)?

5I.29 A 25 °C $K = 3{,}2 \times 10^{-34}$ per la reazione $2\,HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$. Posto che un pallone da 1,0 L si riempia con HCl a 0,22 bar, quali saranno le pressioni parziali di equilibrio di HCl, H_2 e di Cl_2?

5I.30 Se 4,00 L di HCl(g) a 1,00 bar e 273 K, oltre a 26,0 g di $I_2(s)$ sono trasferiti in un reattore di 12,00 L e riscaldati a 25 °C, quale sarà la concentrazione di equilibrio di HCl, HI e Cl_2? A 25 °C $K_c = 1{,}6 \times 10^{-34}$ per la reazione $2\,HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + Cl_2(g)$.

5I.31 Un reattore di 3,00 L è stato riempito con 0,342 mol CO(g), 0,215 mol $H_2(g)$ e 0,125 mol $CH_3OH(g)$. Si è stabilito l'equilibrio in presenza di un catalizzatore a base di ossidi di zinco e di cromo(III) e, a 300 °C, $K_c = 1{,}1 \times 10^{-2}$ per la reazione $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. (a) Mentre la reazione procede verso l'equilibrio, in quale senso varia (se varia) la concentrazione di CH_3OH? (b) Qual è la composizione di equilibrio della miscela? (Per risolvere l'equazione di terzo grado ci si può servire di un software grafico o di una calcolatrice.)

5I.32 Per la reazione $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$, $K_c = 0{,}395$ a 350 °C. Un campione di 25,6 g di NH_3 è stato immesso in un pallone di 5,00 L, riscaldandolo poi a 350 °C. Quali sono le concentrazioni di equilibrio di NH_3, N_2 e H_2?

5I.33 Un campione di 25,0 g di carbammato di ammonio, $NH_4(NH_2CO_2)$, è stato introdotto in un pallone di 0,250 L posto preliminarmente sotto vuoto e mantenuto a 25 °C. All'equilibrio erano presenti 17,4 mg di CO_2. Qual è il valore di K_c relativo alla decomposizione del carbammato in ammoniaca e diossido di carbonio? La reazione è $NH_4(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$.

5I.34 Monossido di carbonio e vapor d'acqua, entrambi a 200 Torr, sono stati introdotti in un recipiente di 250 mL. Dopo che la miscela ha raggiunto l'equilibrio a 700 °C, la pressione parziale di CO_2 è risultata 88 Torr. Calcolate il valore di K per l'equilibrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.

5I.35 Si consideri la reazione $2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$. Se la pressione parziale iniziale di NO(g) è 1,0 bar e p è la concentrazione di equilibrio di $N_2(g)$ in bar, quale tra le seguenti è la corretta relazione di equilibrio?
(a) $K = p^2/(1{,}0 - p)$; (b) $K = p^2$; (c) $K = p^2/(1{,}0 - 2p)^2$
(d) $K = 4p^3/(1{,}0 - 2p)^2$; (e) $K = 2p/(1{,}0 - p)^2$

5I.36 Si consideri la reazione $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$. Se la concentrazione molare iniziale di $NO_2(g)$ è 0,030 mol·L^{-1} e c è la concentrazione molare di equilibrio di $O_2(g)$ in moli per litro, quale tra le seguenti è la corretta relazione di equilibrio?
(a) $K_c = c^3$; (b) $K = 2c^2/(0{,}030 - 2c)^2$; (c) $K = 4c^3/(0{,}030 - 2c)^2$; (d) $K = c^2/(0{,}030 - c)$; (e) $K_c = 2c/(0{,}030 - c)^2$

CAPITOLO **5J**

La risposta dei sistemi all'equilibrio alla variazione delle condizioni

Come si descrivono gli equilibri chimici? → **Capitolo 5G** L'equilibrio chimico

In che modo gli equilibri rispondono alle perturbazioni? → **Capitolo 5J** La risposta dei sistemi all'equilibrio alla variazione delle condizioni

Nei primi decenni del ventesimo secolo la prospettiva incombente della Prima guerra mondiale creò un bisogno disperato di composti azotati. Alla fine, il chimico tedesco Fritz Haber (**Figura 5J.1**), in collaborazione con l'ingegnere chimico tedesco Carl Bosch (**Figura 5J.2**), scoprì una tecnica economica per sfruttare l'azoto contenuto nell'aria. Haber riscaldò azoto e idrogeno sotto pressione in presenza di ferro:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \overset{Fe}{\rightleftharpoons} 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(A)}$$

Il metallo agisce da catalizzatore, una sostanza che contribuisce a rendere la reazione più veloce (Capitolo 7E).

La reazione procede fino al raggiungimento dell'equilibrio, al quale è presente, tipicamente, sono una bassa concentrazione di ammoniaca. Haber cercò il modo di aumentare la quantità di prodotto formato sfruttando il fatto che, essendo gli equilibri chimici di tipo dinamico, essi rispondono al cambiamento delle condizioni nelle quali si svolge la reazione.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Per progettare un processo efficiente, industriale o di laboratorio, dovete conoscere in che modo il variare delle condizioni influenza la composizione di equilibrio di una miscela di reazione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo utilizza i calcoli relativi agli equilibri descritti nel Capitolo 5I. Se applicate l'interpretazione cinetica, dovete conoscere l'equazione di Arrhenius trattata nel Capitolo 7D; se seguite l'approccio termodinamico, dovete padroneggiare la relazione tra costanti di equilibrio ed energie libere standard di reazione, descritta nel Capitolo 5G.

5J.1 L'aggiunta e la sottrazione di reagenti

Per prevedere come tenda a cambiare la composizione di equilibrio di una miscela di reazione quando si alterano le condizioni si può applicare un principio identificato dal chimico francese Henri Le Châtelier (**Figura 5J.3**).

> **Principio di Le Châtelier**: se si impone una sollecitazione a un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tenderà a modificarsi nel senso che rende minimo l'effetto della sollecitazione applicata.



Figura 5J.1 Fritz Haber (1868-1934). (ullstein bild/The Granger Collection, NYC.)



Figura 5J.2 Carl Bosch (1874-1940). (© DIZ Muenchen GmbH, Sueddeutsche Zeitung Photo/Alamy.)



Figura 5J.3 Henri Le Châtelier (1850-1936). (Academie des Sciences, Paris, France/ Archives Charmet/ Bridgeman Images.)

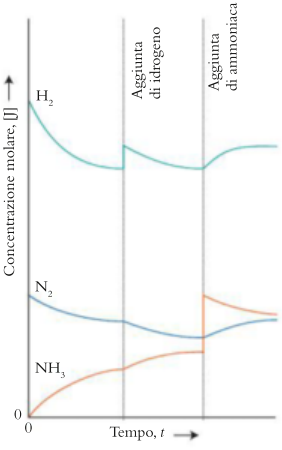


Figura 5J.4 I grafici mostrano la variazione della composizione prevedibile quando si aggiunge prima idrogeno, poi ammoniaca a una miscela di equilibrio di azoto, idrogeno e ammoniaca. Si vede che l'aggiunta dell'idrogeno determina la formazione di altra ammoniaca, mentre l'aggiunta di questa causa la decomposizione di una parte del prodotto aggiunto, con formazione dei reagenti. In entrambi i casi la miscela si stabilizza su una composizione coerente con la costante di equilibrio della reazione.

Tale principio empirico non è che un criterio pratico, in quanto non spiega le ragioni e non permette previsioni di ordine quantitativo. Tuttavia, nell'elaborarlo, ci renderemo conto delle sue giustificazioni termodinamica e cinetica e delle straordinarie conclusioni di ordine *quantitativo* che consente di trarre.

Supponiamo che la reazione A, di sintesi dell'ammoniaca, sia giunta all'equilibrio, e di pompare dentro il reattore altro idrogeno. Secondo il principio di Le Châtelier l'aumento del numero delle molecole di idrogeno tenderà a essere compensato dalla loro reazione con l'azoto; di conseguenza, dovrà aumentare la formazione di ammoniaca. Se, anziché l'idrogeno, aggiungessimo ammoniaca, la reazione tenderebbe invece a fornire i reagenti a spese dell'ammoniaca aggiunta (Figura 5J.4).

Riflessione Supponiamo che uno dei prodotti della reazione all'equilibrio sia un solido puro. Come reagirebbe l'equilibrio se parte del solido fosse rimossa dall'ambiente di reazione? Come reagirebbe se il solido fosse del tutto eliminato?

La risposta di un sistema all'equilibrio all'aggiunta o alla sottrazione di una sostanza trova una spiegazione considerando le dimensioni relative di Q e di K. Aggiungendo reagenti o prodotti, solo il quoziente di reazione Q si modifica in risposta a tali variazioni, mentre K, essendo una caratteristica della reazione, rimane costante. All'equilibrio $Q = K$ e quindi, se il valore di Q viene perturbato, tenderà sempre a riportarsi uguale a K perché quella direzione della reazione corrisponde a una diminuzione dell'energia libera (Figura 5J.5).

- Quando a una miscela all'equilibrio si aggiungono reagenti, aumentano le concentrazioni dei reagenti al denominatore di Q. Temporaneamente, quindi, Q finisce al di sotto di K. Poiché $Q < K$, la miscela di reazione risponde formando i prodotti e consumando i reagenti fino a che Q si riporta al valore di K. Vale a dire che, quando si aggiungono reagenti a un sistema all'equilibrio, esso risponde convertendoli in prodotti.
- Quando a una miscela all'equilibrio si aggiungono i prodotti, Q si innalza temporaneamente al di sopra di K, dato che i prodotti compaiono al numeratore. In questo caso, essendo $Q > K$, la miscela di reazione risponderà formando i reagenti a spese dei prodotti, fintantoché non sia nuovamente $Q = K$. In altre parole, quando si aggiungono prodotti a un sistema all'equilibrio, esso risponde riconvertendoli in reagenti.

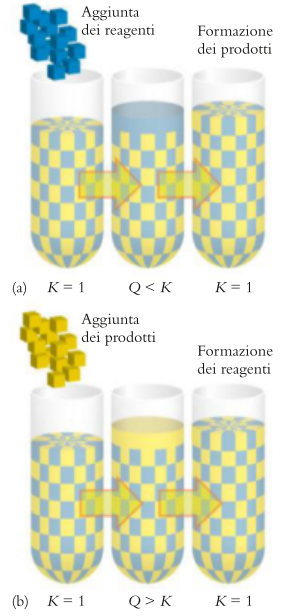


Figura 5J.5 (a) Quando alla miscela in equilibrio si aggiunge un reagente (in blu), $Q < K$, e tendono a formarsi i prodotti. (b) Quando invece si aggiunge un prodotto, $Q > K$ e tendono a formarsi i reagenti. Per questa reazione si è applicato $K = 1$ per l'equilibrio blu ⇌ giallo.
Animazione 5J.5

ESEMPIO 5J.1 **Prevedere l'effetto dell'aggiunta o della sottrazione di reagenti e prodotti**

L'ossido nitrico, NO, è un intermedio nella produzione di acido nitrico che viene prodotto industrialmente mediante ossidazione controllata dell'ammoniaca. State analizzando il modo per aumentare la quantità di NO prodotta giornalmente nell'equilibrio $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$. Prevedete l'effetto che avrebbe su ciascuna delle concentrazioni di equilibrio (a) la rimozione di NO (b) l'aggiunta di NH_3; (c) l'aggiunta di H_2O.

PREVISIONE Poiché la rimozione di un prodotto e l'aggiunta di un reagente determinano uno spostamento a favore della formazione del prodotto, è possibile prevedere che (a) e (b) sposteranno l'equilibrio verso i prodotti, mentre (c) sposterà la reazione verso i reagenti.

STRATEGIA Esaminiamo l'effetto che ciascun cambiamento esercita sul valore di Q e il mutamento che deve aver luogo per ripristinare l'equilibrio.

RISOLUZIONE

Per questa reazione

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g) \qquad Q = \frac{(P_{NO})^4(P_{H_2O})^6}{(P_{NH_3})^4(P_{O_2})^5}$$

(a) La rimozione di NO (un prodotto) dalla miscela di equilibrio fa sì che Q diventi inferiore a K, e quindi l'equilibrio si ripristina formando più prodotti a spese dei reagenti.
(b) Quando si aggiunge NH_3 al sistema in equilibrio, Q diviene inferiore a K quindi, ancora una volta, l'equilibrio si ripristina formando più prodotti a spese dei reagenti.
(c) L'aggiunta di H_2O fa sì che Q diventi maggiore di K, quindi i reagenti si formano a spese dei prodotti.

CONCLUSIONE Come previsto, la reazione tende a spostarsi verso i prodotti nei casi (a) e (b) e verso i reagenti nel caso (c).

Autoesame 5J.1A Considerate l'equilibrio $SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$. Prevedete l'effetto sull'equilibrio (a) dell'aggiunta di NO; (b) dell'aggiunta di NO_2; (c) della sottrazione di SO_2.

[*Risposta*: L'equilibrio tenderà a spostarsi verso (a) i prodotti; (b) i reagenti; (c) i prodotti]

Autoesame 5J.1B Considerate l'equilibrio $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ e prevedete l'effetto che avrebbe su di esso (a) l'aggiunta di H_2; (b) la sottrazione di CH_3OH; (c) la sottrazione di CO.

Esercizi correlati 5J.1-5J.4

Il principio di Le Châtelier indica un buon modo per far sì che la reazione continui a generare la sostanza desiderata: basterà sottrarre i prodotti a mano a mano che si formano. Nella incessante ricerca dell'equilibrio la reazione genera più prodotti e proprio per tale motivo raramente si permette ai processi industriali di arrivare all'equilibrio. Nella sintesi industriale dell'ammoniaca, per esempio, si sottrae continuamente l'ammoniaca formata facendo circolare la miscela attraverso un refrigerante nel quale soltanto essa condensa. L'idrogeno e l'azoto, quindi, continuano a reagire formando altro prodotto.

ESEMPIO 5J.2 Il calcolo della composizione di equilibrio dopo avere aggiunto un reagente

State progettando uno stabilimento chimico che produce derivati del fosforo impiegati in altre produzioni industriali e dovete studiare le proprietà dell'equilibrio relativo alla reazione $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. La reazione ha raggiunto l'equilibrio a 250 °C; a tale temperatura le pressioni parziali di equilibrio dei componenti sono: $P_{PCl_5} = 0{,}02$ bar, $P_{PCl_3} = 1{,}28$ bar, $P_{Cl_2} = 1{,}28$ bar, e $K = 78{,}3$. Supponete di aggiungere 0,0100 mol $Cl_2(g)$ alla miscela di equilibrio nel recipiente (del volume di 500 mL), lasciando poi che il sistema si riporti in equilibrio. Sulla base di queste informazioni, calcolate la nuova composizione di equilibrio della miscela di reazione.

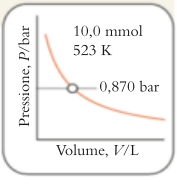
PREVISIONE Poiché è stato aggiunto un prodotto, ci si aspetta che la reazione risponda producendo più reagenti.

STRATEGIA Il procedimento generale è quello delineato nell'inserto «In pratica…» 5I.1, anche se in questo caso la direzione di svolgimento della reazione potrebbe non essere verso i prodotti. Si scrive l'espressione della costante di equilibrio e si predispone la tabella di equilibrio introducendovi come pressioni parziali iniziali quelle che sussistono immediatamente dopo avere aggiunto il reagente, ma prima che la reazione abbia risposto.

RISOLUZIONE L'aggiunta di 0,0100 mol $Cl_2(g)$ corrisponde all'aumento della pressione parziale del cloro.

Da $P_J = n_J RT/V$,

$$P_{Cl_2} = \frac{(0{,}0100\ \text{mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (523\ \text{K})}{0{,}500\ \text{L}}$$
$$= 0{,}870\ \text{bar}$$



La pressione parziale totale del cloro immediatamente dopo l'aggiunta di cloro gassoso sarà pertanto 1,28 bar + 0,87 bar = 2,15 bar. Si costruisce la tabella seguente, con tutte le pressioni parziali in bar. Si noti che le pressioni parziali dei prodotti diminuiscono mentre quella del reagente aumenta. La reazione è:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Fase 1 Pressione parziale iniziale	0,02	1,28	2,15
Fase 2 Variazione della pressione parziale	$+x$	$-x$	$-x$
Fase 3 Pressione parziale di equilibrio	$0,02 + x$	$1,28 - x$	$2,15 - x$

A questo punto, dall'espressione di K:

$$K = \frac{(1,28 - x) \times (2,15 - x)}{0,02 + x} = \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x}$$

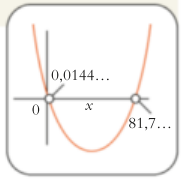
Si inserisce nell'equazione $K = 78,3$:

$$\begin{aligned} 78,3 &= \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x} \\ 78,3 \times (0,02 + x) &= 2,75 - 3,43x + x^2 \\ 1,57 + 78,3x &= 2,75 - 3,43x + x^2 \\ x^2 - 81,7x + 1,18 &= 0 \end{aligned}$$

Si trovano i valori di x.

Risolvendo l'equazione quadratica (o utilizzando un software di calcolo), si trova:

$$x = 81,7\ldots \text{ e } 0,0144\ldots$$

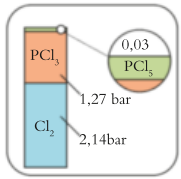


Scegliamo $x = 0,0144$, perché la pressione parziale deve avere valore positivo. Ne segue che all'equilibrio:

da $P_{PCl_5} = 0,02 \text{ bar} + x \text{ bar}$, $P_{PCl_5} = 0,02 \text{ bar} + 0,01 \text{ bar} = 0,03 \text{ bar}$

da $P_{PCl_3} = 1,28 \text{ bar} - x \text{ bar}$, $P_{PCl_3} = 1,28 \text{ bar} - 0,01 \text{ bar} = 1,27 \text{ bar}$

da $P_{Cl_2} = 2,15 \text{ bar} - x \text{ bar}$, $P_{Cl_2} = 2,15 \text{ bar} - 0,01 \text{ bar} = 2,14 \text{ bar}$



CONCLUSIONE Come previsto, la pressione parziale del reagente è aumentata, mentre quella dei prodotti è diminuita rispetto ai loro valori iniziali (Figura 5J.6).

Autoesame 5J.2A Supponete che la miscela di equilibrio dell'Esempio 5I.3 sia perturbata dall'aggiunta di 3,00 mol $N_2(g)$ e che al sistema sia consentito di pervenire al nuovo equilibrio. Sapendo questo e utilizzando i dati dell'Esempio 5I.3, calcolate la nuova composizione di equilibrio della miscela.

[*Risposta*: 23,2 bar N_2; 6,21 bar O_2; $1,0 \times 10^{-12}$ bar N_2O]

Autoesame 5J.2B Azoto, idrogeno e ammoniaca hanno conseguito l'equilibrio in un recipiente del volume di 1,00 L a 298 K. Le pressioni parziali di equilibrio sono 0,080 atm N_2, 0,050 atm H_2 e 2,60 atm NH_3. Per la reazione, $K = 6,8 \times 10^5$. Calcolate le nuove pressioni parziali di equilibrio supponendo che sia stata sottratta dal recipiente la metà di NH_3 presente e che si sia ripristinato l'equilibrio.

Esercizi correlati 5J.7, 5J.8

Quando la composizione di equilibrio è perturbata dall'aggiunta o dalla sottrazione di un reagente o di un prodotto, la reazione tende a verificarsi nella direzione che riporta il valore di Q uguale a quello di K.

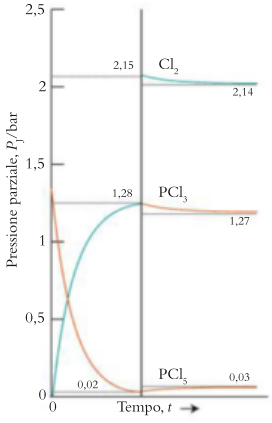


Figura 5J.6 La risposta all'aggiunta di cloro della miscela di reazione illustrata in Fig. 5I.4. Le curve di Cl_2 e di PCl_3 coincidono prima dell'aggiunta di Cl_2.

5J.2 La compressione della miscela di reazione

Un equilibrio in fase gassosa è in grado di rispondere alla compressione, cioè alla diminuzione di volume del contenitore. Secondo il principio di Le Châtelier la composizione tenderà a mutare nel senso che renderà minimo il conseguente rialzo della pressione. Per esempio, nella dissociazione di I_2 gassoso a I atomico, $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$, 1 mole di reagente gassoso dà origine a 2 moli di prodotti gassosi. La reazione diretta aumenta il numero delle particelle presenti nel contenitore e quindi la pressione totale del sistema, mentre la reazione inversa fa diminuire la pressione. La conseguenza è che, comprimendo la miscela, la composizione di equilibrio tende a spostarsi in favore del reagente, I_2, perché tale risposta rende minimo l'aumento della pressione (Figura 5J.7). L'espansione provoca il mutamento contrario, cioè I_2 tende a dissociarsi nei propri atomi. Nella formazione dell'ammoniaca, reazione A, si formano 2 moli di molecole di gas a partire da 4, per cui Haber si rese conto che, per aumentare la resa in ammoniaca, occorreva effettuare la sintesi su gas fortemente compressi. Il processo industriale effettivo sfrutta pressioni dell'ordine di 250 atm e oltre (Figura 5J.8).

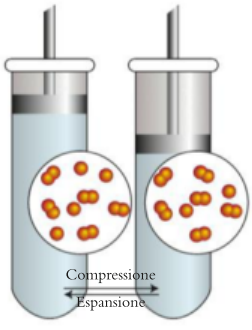


Figura 5J.7 Il principio di Le Châtelier prevede che, se si comprime una reazione all'equilibrio, il numero delle molecole in fase gas tende a diminuire. Il disegno illustra l'effetto della compressione e dell'espansione sull'equilibrio di dissociazione di una molecola biatomica. Si noti l'aumento della concentrazione relativa delle molecole biatomiche quando il sistema si comprime e la loro diminuzione quando il sistema si espande.



Figura 5J.8 Uno dei reattori ad alta pressione utilizzati per la sintesi catalitica dell'ammoniaca. Il reattore deve essere in grado di sopportare pressioni interne maggiori di 250 atm. (ZD GONG/EPA/ Newscom.)

ESEMPIO 5J.3 Prevedere l'effetto della compressione su un equilibrio

Il tetrossido d'azoto, N_2O_4, è un propellente per razzi che può essere preparato facendo dimerizzare il diossido d'azoto, NO_2. Per produrre N_2O_4, è importante sapere se per la sintesi si debbano impiegare alte o basse pressioni. Si preveda l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio delle miscele di reazione nelle quali siano stati stabiliti gli equilibri: (a) $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ e (b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$.

STRATEGIA Avrà luogo la reazione nel verso che riduce l'aumento della pressione e una diminuzione del numero di molecole comporta appunto una diminuzione della pressione. Quindi si confronta il numero delle molecole gassose dei reagenti con il numero delle molecole gassose dei prodotti.

RISOLUZIONE (a) Nella reazione diretta due molecole di NO_2 si combinano per formare una sola molecola di N_2O_4. Quindi la compressione favorisce la formazione di N_2O_4. (b) Nessuno dei due versi corrisponde a una variazione del numero di molecole allo stato gassoso, quindi la compressione della miscela non ha alcun effetto sulla composizione della miscela di equilibrio. (In pratica si determinerà un piccolo effetto dovuto alla natura non ideale dei gas.)

Autoesame 5J.3A Prevedete l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio della reazione $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$.

[*Risposta*: Sono favoriti i reagenti]

Autoesame 5J.3B Prevedete l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio della reazione $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$.

Esercizi correlati 5J.9, 5J.10

Si può giustificare l'effetto della compressione su una miscela in equilibrio dimostrando che la compressione del sistema altera ciascuna pressione parziale che figura nell'espressione di K, lasciando K di per sé inalterata.

COME SI FA?

Supponiamo di voler stabilire l'effetto della compressione sull'equilibrio $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$. Scriviamo la costante di equilibrio nella forma completa (per fare attenzione alle unità di misura):

$$K = \frac{P_{N_2O_4}/P^\circ}{(P_{NO_2}/P^\circ)^2}$$

Poi, dato che dobbiamo focalizzare l'attenzione sul volume del sistema, per considerare l'effetto della compressione esprimiamo K riferita al volume scrivendo $P_J = n_J RT/V$ per ciascuna sostanza:

$$K = \frac{n_{N_2O_4}RT/VP^\circ}{(n_{NO_2}RT/VP^\circ)^2} = \frac{n_{N_2O_4}}{(n_{NO_2})^2} \times \frac{P^\circ}{RT} \times V$$

Ora, dato che P°/RT è una costante a temperatura costante, affinché K rimanga costante quando si fa diminuire il volume V del sistema, il rapporto $n_{N_2O_4}/(n_{NO_2})^2$ deve aumentare, vale a dire che deve diminuire la quantità di NO_2 e deve crescere quella di N_2O_4. In definitiva, come si è visto prima, al diminuire del volume l'equilibrio si sposta verso la condizione che vede un minor numero di molecole allo stato gassoso. Al contrario, se il sistema si espande, viene prodotta una quantità maggiore di NO_2 e l'equilibrio si sposta nella direzione in cui vi è un maggior numero di molecole allo stato gassoso.

Supponiamo di fare aumentare la pressione totale all'interno di un recipiente di reazione pompandovi dentro argon o qualche altro gas inerte a volume costante. I gas reagenti continueranno a occupare il volume di prima, per cui, nonostante la presenza del gas inerte, le loro concentrazioni molari e pressioni parziali individuali rimarranno invariate. In questo caso, posto che il comportamento dei gas si possa considerare ideale, la composizione di equilibrio non subirà effetti, anche se la pressione totale è stata fatta aumentare.

La compressione di una miscela di reazione in equilibrio tende a spostare la reazione nel senso che riduce il numero delle molecole allo stato gassoso; l'aumento della pressione dovuto all'immissione di un gas inerte non ha effetto sulla composizione di equilibrio.

5J.3 La temperatura e l'equilibrio

La costante di equilibrio di una reazione dipende dalla temperatura. Due osservazioni sperimentali riassumono questa dipendenza. Per le reazioni esotermiche (che liberano calore) si constata che un aumento della temperatura provoca uno spostamento della composizione della miscela di equilibrio a favore dei reagenti (K diminuisce), mentre vale il contrario (cioè, K aumenta) per le reazioni endotermiche (che assorbono calore).

Il principio di Le Châtelier si accorda con queste osservazioni. Poiché la composizione si sposta verso i reagenti in una reazione esotermica, viene liberato meno calore, e ciò può essere considerato un modo per compensare l'aumento della temperatura. Analogamente, dato che in una reazione endotermica la composizione si sposta verso i prodotti, viene assorbita una maggiore quantità di calore e ciò compensa l'aumento della temperatura.

Un esempio è rappresentato dalla decomposizione dei carbonati. Una reazione quale $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ è fortemente endotermica nel verso diretto, e all'equilibrio si registra un'apprezzabile pressione parziale del diossido di carbonio solo se la temperatura è elevata. Per esempio, a 800 °C la pressione parziale di equilibrio è 0,22 atm. Se il riscaldamento ha luogo in un contenitore aperto all'atmosfera, tale pressione parziale non si ottiene mai, perché

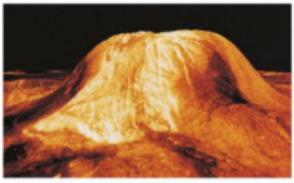


Figura 5J.9 Immagine radar della superficie di Venere. Benché le rocce siano caldissime, la pressione parziale del diossido di carbonio atmosferico è talmente elevata che i carbonati possono abbondare. (NASA/JPL.)

è impossibile raggiungere l'equilibrio. Il gas si allontana e il carbonato di calcio si decompone totalmente, lasciando un residuo solido di CaO. Se, però, l'ambiente è talmente ricco di diossido di carbonio da superare la pressione parziale di 0,22 atm, allora non si registra praticamente alcuna decomposizione: per ogni molecola di CO_2 formata, un'altra reagisce con CaO e si ritrasforma in carbonato. Questo processo dinamico è probabilmente quel che avviene sulla superficie calda di Venere (Figura 5J.9), dove la pressione parziale del diossido di carbonio è di circa 87 atm. Tale elevata pressione parziale ha indotto a ipotizzare che la superficie del pianeta sia ricca di carbonati nonostante la temperatura elevata (500 °C circa).

ESEMPIO 5J.4 Prevedere l'effetto della temperatura sull'equilibrio

Uno stadio della fabbricazione dell'acido solforico è costituito dalla formazione del triossido di zolfo per reazione di combustione di SO_2 con O_2 in presenza di ossido di vanadio(V) come catalizzatore. Si sta ricercando un modo per aumentare la quantità di triossido di zolfo nella composizione di equilibrio. Indicate come tenderà a mutare la composizione di equilibrio di questa sintesi con l'innalzamento della temperatura.

PREVISIONE Le reazioni di combustione sono tutte esotermiche, pertanto ci si deve aspettare che l'equilibrio di questa reazione si sposti a favore dei reagenti all'aumentare della temperatura.

STRATEGIA Dobbiamo verificare che la reazione sia davvero esotermica. Per trovare l'entalpia standard di reazione utilizziamo le entalpie standard di formazione fornite nell'Appendice 2A.

RISOLUZIONE

L'equazione chimica è

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2\,SO_3(g)$$

L'entalpia standard di reazione della reazione diretta è

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (2\text{ mol}) \times \Delta H_f^\circ(SO_3, g) - \{(2\text{ mol}) \times \Delta H_f^\circ(SO_2, g) + (1\text{ mol}) \times \overbrace{\Delta H_f^\circ(O_2, g)}^{\Delta H_f^\circ = 0}\} \\ &= 2(-395{,}75\text{ kJ}) - 2(-296{,}83\text{ kJ}) = -197{,}78\text{ kJ}\end{aligned}$$

CONCLUSIONE Dato che la formazione di SO_3 è esotermica, un aumento della temperatura della miscela di equilibrio favorirà la decomposizione di SO_3 in SO_2 e O_2; di conseguenza, come anticipato, le pressioni di SO_2 e O_2 aumenteranno mentre quella di SO_3 diminuirà.

Autoesame 5J.4A Prevedete l'effetto di un innalzamento della temperatura sulla composizione di equilibrio della reazione $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. Per i dati consultate l'Appendice 2A.

[*Risposta*: La pressione di NO_2 aumenterà.]

Autoesame 5J.4B Prevedete l'effetto di una diminuzione della temperatura sulla composizione di equilibrio della reazione $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$. Per i dati consultate l'Appendice 2A.

Esercizi correlati 5J.11, 5J.12

L'effetto della temperatura sulla composizione di equilibrio ha origine nella dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio. Come per altri aspetti dell'equilibrio, si può comprendere questa dipendenza seguendo un approccio cinetico oppure uno termodinamico.

COME SI SPIEGA?

...usando la cinetica

Le costanti cinetiche per le reazioni diretta e inversa nell'Equazione 3 del Capitolo 7C ($K = k_v/k_v'$) dipendono dalla temperatura come descritto dall'equazione di Arrhenius. Da $K = k_v/k_v'$ e dalle equazioni di Arrhenius per le due costanti cinetiche si ha:

$$K = \frac{Ae^{-E_a/RT}}{A'e^{-E_a'/RT}} \xrightarrow{e^x/e^y = e^{x-y}} \frac{A}{A'}e^{-(E_a - E_a')/RT}$$

La differenza tra le energie di attivazione della reazione diretta e di quella inversa corrisponde all'entalpia di reazione (**Figura 5J.10**), perciò:

$$K = \text{costante} \times e^{-\Delta H_r^\circ/RT},$$

da cui

$$\ln K \xrightarrow{\substack{\ln xy = \ln x + \ln y,\\ \ln e^x = x}} \ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT}$$

Alle due temperature T_1 e T_2, quando le costanti di equilibrio sono K_1 e K_2 e qualsiasi dipendenza dalla temperatura dell'entalpia di reazione viene ignorata, ne consegue che

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \left\{\ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_1}\right\} - \left\{\ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_2}\right\}$$

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

...usando la termodinamica

Le relazioni tra le costanti di equilibrio K_1 e K_2 e le energie libere standard di reazione alle due temperature T_1 e T_2 sono

$$\Delta G_{r,1}^\circ = -RT_1 \ln K_1$$
$$\Delta G_{r,2}^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

Le due espressioni si riordinano in

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{r,1}^\circ}{RT_1} \qquad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_{r,2}^\circ}{RT_2}$$

Sottraendo la seconda dalla prima si ottiene

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left\{\frac{\Delta G_{r,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_{r,2}^\circ}{T_2}\right\}$$

A questo punto si introduce la definizione di ΔG_r° in funzione di ΔH_r° e di ΔS_r°

$$\Delta G_{r,1}^\circ = \Delta H_{r,1}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}^\circ$$
$$\Delta G_{r,2}^\circ = \Delta H_{r,2}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}^\circ$$

che dà

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \times$$
$$\left\{\overbrace{\frac{\Delta H_{r,1}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}^\circ}{T_1}}^{\Delta G_{r,1}^\circ} - \overbrace{\frac{\Delta H_{r,2}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}^\circ}{T_2}}^{\Delta G_{r,2}^\circ}\right\}$$
$$= -\frac{1}{R}\left\{\frac{\Delta H_{r,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}^\circ}{T_2} - \Delta S_{r,1}^\circ + \Delta S_{r,2}^\circ\right\}$$

Solitamente è logico presumere che ΔH_r° e ΔS_r° siano approssimativamente indipendenti dalla temperatura entro il campo in esame, e così facendo le entropie di reazione si elidono; rimane perciò:

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

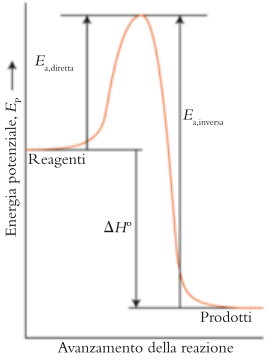


Figura 5J.10 La differenza tra le energie di attivazione delle reazioni diretta e inversa è la differenza tra le energie (molari) dei prodotti e dei reagenti; in buona approssimazione, tale differenza è uguale all'entalpia di reazione standard.

L'espressione appena dedotta con entrambi gli approcci costituisce la versione quantitativa del principio di Le Châtelier per quanto riguarda l'effetto della temperatura. Normalmente la si riordina (moltiplicando per −1 e poi applicando $\ln a - \ln b = \ln(a/b)$) nell'**equazione di van't Hoff**:

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

Qui K_1 è la costante di equilibrio corrispondente alla temperatura T_1, K_2 quella relativa alla temperatura T_2.

Che cosa ci dice questa equazione? Se la reazione è endotermica, allora ΔH_r° è positiva. Se $T_2 > T_1$, allora $1/T_2 < 1/T_1$, e il termine che figura tra parentesi nell'equazione di van't Hoff sarà anch'esso positivo. Ne consegue che è positivo $\ln(K_2/K_1)$, il che implica che $K_2/K_1 > 1$ e, pertanto, $K_2 > K_1$. In altre parole, se la reazione è endotermica, l'aumento della temperatura favorisce la formazione dei prodotti. L'effetto opposto si deve prevedere ove

la reazione sia esotermica, perché in tal caso $\Delta H_r°$ sarà negativa. Pertanto, l'equazione di van't Hoff giustifica il principio di Le Châtelier per quanto concerne l'effetto della temperatura sull'equilibrio.

ESEMPIO 5J.5 Calcolare il valore della costante di equilibrio a una temperatura diversa

Molte reazioni procedono più velocemente ad alte temperature e per questo molti processi industriali sono realizzati a temperature elevate. Tuttavia, per le reazioni esotermiche un aumento della temperatura riduce la costante di equilibrio e quindi diminuisce la resa della reazione. State studiando in che modo aumentare la resa della reazione di sintesi dell'ammoniaca e decidete di indagare l'effetto di un aumento di temperatura. La costante di equilibrio K relativa alla sintesi dell'ammoniaca (reazione A) è $6{,}8 \times 10^5$ a 298 K. Si calcoli il suo valore a 400 K.

PREVISIONE La sintesi dell'ammoniaca è esotermica, il che lascia prevedere che a temperatura superiore la costante debba diminuire.

STRATEGIA L'applicazione dell'equazione di van't Hoff esige la conoscenza dell'entalpia standard di reazione, che si può ricavare dalle entalpie standard di formazione presenti nell'Appendice 2A. L'Equazione 1 richiede il ricorso alla convenzione «molare».

Quali ipotesi dovete fare? Dobbiamo assumere che i gas abbiano comportamento ideale e che l'entalpia di reazione sia costante nell'intervallo termico di interesse.

RISOLUZIONE L'entalpia standard di reazione della reazione diretta (A) è

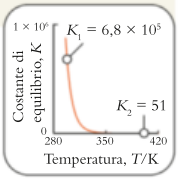
$$\begin{aligned}\Delta H_r° &= 2\Delta H_f°(NH_3, g) = 2(-46{,}11\ kJ{\cdot}mol^{-1}) \\ &= -92{,}22\ kJ{\cdot}mol^{-1} = -9{,}222 \times 10^4\ J{\cdot}mol^{-1}\end{aligned}$$

Da $\ln(K_2/K_1) = (\Delta H_r°/R)\{(1/T_1) - (1/T_2)\}$,

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{-9{,}222 \times 10^4\,J{\cdot}mol^{-1}}{8{,}3145\,J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} \times \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{400K}\right) = -9{,}49\ldots$$

Passando all'esponenziale (e^x),

$$K_2 = K_1 e^{-9{,}49\ldots} = (6{,}8 \times 10^5) \times e^{-9{,}49\ldots} = 51$$



CONCLUSIONE La costante di equilibrio a 400 K è più piccola, come previsto, ed è vicina al valore sperimentale di 41 riportato nella Tabella 5G.2. Il valore non è esattamente lo stesso perché $\Delta H_r°$ può variare lievemente nell'intervallo di temperatura in esame. Questa conclusione mostra il motivo per cui Haber dovette utilizzare un catalizzatore per accelerare la reazione, anziché aumentare la temperatura: un aumento della temperatura avrebbe fornito una quantità minore di ammoniaca all'equilibrio.

Autoesame 5J.5A La costante di equilibrio K per $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$ vale $2{,}5 \times 10^{-25}$ a 298 K. Calcolatene il valore a 500 K.

[*Risposta*: $2{,}5 \times 10^{-11}$]

Autoesame 5J.5B La costante di equilibrio K per $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ è 78,3 a 523 K. Calcolatene il valore a 800 K.

Esercizi correlati 5J.15, 5J.16

Attenzione: quando si applica l'equazione di van't Hoff alle reazioni cui partecipano gas, le costanti di equilibrio devono essere le K e non le K_c. Se, per una reazione in fase gassosa, desideriamo il nuovo valore di K_c, dobbiamo convertire K_c in K alla temperatura iniziale (applicando l'Equazione 4b del Capitolo 5H, $K = (RT)^{\Delta n_r} K_c$), poi utilizzare l'equazione di van't Hoff per calcolare il valore di K alla nuova temperatura e infine passare nuovamente da K a K_c per la nuova temperatura.

L'innalzamento della temperatura di una reazione esotermica diminuisce il valore di K; l'innalzamento della temperatura di una reazione endotermica aumenta il valore di K. L'equazione di van't Hoff esprime tale effetto in termini quantitativi.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le reazioni all'equilibrio, essendo dinamiche, rispondono al cambiamento delle condizioni come l'aggiunta di reagenti o prodotti e le variazioni di temperatura. Ora sapete usare il principio di Le Châtelier per prevedere l'effetto di una variazione delle condizioni e sapere fare previsioni quantitative applicando l'equazione di van't Hoff relativa all'effetto della temperatura.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Usare il principio di Le Châtelier per prevedere come influiscono sulla composizione di equilibrio di una miscela di reazione l'aggiunta o la sottrazione di reagenti (Esempi 5J.1 e 5J.2), la compressione o l'espansione della miscela (Esempio 5J.3), il cambiamento della temperatura (Esempio 5J.4).
- ☐ **2.** Prevedere il valore di K a una certa temperatura partendo dal suo valore a una temperatura differente (Esempio 5J.5).

CAPITOLO 5J Esercizi

5J.1 Consideriamo l'equilibrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. (a) Se si aumenta la pressione parziale di CO_2, che cosa succede a quella di H_2? (b) Se si diminuisce la pressione parziale di CO, che cosa avviene a quella di CO_2? (c) Se si aumenta la concentrazione di CO, che cosa avviene alla concentrazione di H_2? (d) Se si diminuisce la concentrazione di H_2O, che cosa succede alla costante di equilibrio della reazione?

5J.2 Consideriamo l'equilibrio $CH_4(g) + 4\ I_2(g) \rightleftharpoons CI_4(g) + 4\ HI(g)$. (a) Che cosa avviene alla pressione parziale di CH_4 se si aumenta la pressione parziale di CI_4? (b) Che cosa avviene alla quantità di I_2 se si diminuisce la pressione parziale di CH_4? (c) Che cosa avviene alla costante di equilibrio della reazione aumentando la concentrazione di HI? (d) Aumentando la quantità di I_2, che cosa avviene alla concentrazione di CI_4?

5J.3 In un pallone si mescolano i quattro gas NH_3, O_2, NO e H_2O, e si lascia che raggiungano l'equilibrio relativo alla reazione $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su K, se specificato). Temperatura e volume sono costanti.

Cambiamento	**Quantità**
(a) aggiunta di NO	quantità di H_2O
(b) aggiunta di NO	quantità di O_2
(c) sottrazione di H_2O	quantità di NO
(d) sottrazione di O_2	quantità di NH_3
(e) aggiunta di NH_3	K
(f) sottrazione di NO	quantità di NH_3
(g) aggiunta di NH_3	quantità di O_2

5J.4 Le quattro sostanze HCl, I_2, HI e Cl_2 sono state mescolate in un pallone e si lascia che raggiungano l'equilibrio nella reazione $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2HI(g) + Cl_2(g)$. A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su K, se specificato). Temperatura e volume sono costanti.

Cambiamento	**Quantità**
(a) aggiunta di HCl	quantità di HI
(b) aggiunta di I_2	quantità di Cl_2
(c) sottrazione di HI	quantità di Cl_2
(d) sottrazione di Cl_2	quantità di HCl
(e) aggiunta di HCl	K
(f) sottrazione di HCl	quantità di I_2
(g) aggiunta di I_2	K

5J.5 Dite se i reagenti o i prodotti saranno favoriti dall'aumento della pressione totale (da compressione) su ognuno degli equilibri seguenti. Se non si verifica alcun cambiamento, dite perché.

(a) $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$

(b) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$

(c) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$

(d) $2\ HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$

(e) $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$

5J.6 Dite che cosa succede alla concentrazione della sostanza indicata quando si aumenta, per compressione, la pressione totale su ognuno degli equilibri seguenti:

(a) $NO_2(g)$ in $2\ Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

(b) $NO(g)$ in $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$

(c) $HI(g)$ in $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$

(d) $SO_2(g)$ in $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$

(e) $NO_2(g)$ in $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

5J.7 In un reattore per la produzione di ammoniaca secondo il processo Haber, la miscela di reazione si trova all'equilibrio con $P_{N_2} = 3{,}11$ bar, $P_{H_2} = 1{,}64$ bar e $P_{NH_3} = 23{,}72$ bar. Se la pressione parziale di N_2 viene aumentata di 1,57 bar, quali sono le pressioni parziali dei singoli gas una volta ripristinato l'equilibrio?

5J.8 In uno studio di laboratorio per l'estrazione del ferro dal minerale grezzo, si è eseguita la reazione $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$ in un reattore del volume di 10,0 L alla temperatura di 1270 K. All'equilibrio la pressione parziale di CO è risultata di 4,24 bar e quella di CO_2 1,71 bar.

La pressione di CO_2 è stata ridotta a 0,43 bar per reazione con un po' di NaOH e si è lasciato che il sistema raggiungesse nuovamente l'equilibrio. Quali erano le pressioni parziali dei singoli gas una volta ripristinato l'equilibrio?

5J.9 Considerate l'equilibrio $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. (a) Che cosa succede alla pressione parziale di NH_3 aumentando la pressione parziale di NO? (b) La pressione parziale di O_2 diminuisce se si fa diminuire la pressione parziale di NH_3?

5J.10 Considerate l'equilibrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) Che cosa succede alla pressione parziale di SO_3 diminuendo quella di SO_2? (b) Che cosa succede alla pressione parziale di O_2 aumentando quella di SO_2?

5J.11 Dite se, innalzando la temperatura, i seguenti equilibri si sposterebbero verso i prodotti o verso i reagenti.
(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, $\Delta H° = +57$ kJ
(b) $X_2(g) \rightleftharpoons 2\ X(g)$, dove X è un alogeno
(c) $Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$, $\Delta H° = -161$ kJ
(d) $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$, $\Delta H° = -90$ kJ

5J.12 Dite se, innalzando la temperatura, i seguenti equilibri si sposterebbero verso i prodotti o verso i reagenti.
(a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$, $\Delta H° = +206$ kJ
(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, $\Delta H° = -41$ kJ
(c) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $\Delta H° = -198$ kJ

5J.13 Una miscela gassosa costituita da 2,23 mmol N_2 e 6,69 mmol H_2 è stata riscaldata a 600 K in un recipiente da 500 mL, lasciando poi che pervenisse all'equilibrio. Si formerebbe più ammoniaca se si riscaldasse la miscela di equilibrio a 700 K? Per la reazione $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, $K = 1{,}7 \times 10^{-3}$ a 600 K, mentre a 700 K, $K = 7{,}8 \times 10^{-5}$.

5J.14 Una miscela gassosa costituita da 2,2 mmol O_2 e 1,1 mmol SO_2 è stata riscaldata a 500 K in un recipiente da 250 mL, lasciando poi che pervenisse all'equilibrio. Si formerebbe più triossido di zolfo se si raffreddasse la miscela di equilibrio a 298 K? Per la reazione $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K e $K = 4{,}0 \times 10^{24}$ a 298 K.

5J.15 Per ognuna delle reazioni seguenti, avvalendovi dei dati dell'Appendice 2A, calcolate la costante di equilibrio a 25 °C e a 150 °C:
(a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
(b) $H_2(g) + D_2O(l) \rightleftharpoons D_2(g) + H_2O(l)$

5J.16 Per ognuna delle reazioni seguenti, avvalendovi dei dati dell'Appendice 2A, calcolate la costante di equilibrio a 25 °C e a 100 °C:
(a) $2CuO(s) \rightleftharpoons 2\ Cu(s) + O_2(g)$
(b) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$

5J.17 Combinando con l'equazione di van't Hoff la relazione per K_c in funzione di K, trovate l'analogo dell'equazione di van't Hoff per K_c.

5J.18 La vaporizzazione di un liquido si può trattare come un caso speciale di equilibrio. Come varia con la temperatura la pressione di vapore di un liquido? *Suggerimento*: elaborate una versione dell'equazione di van't Hoff che si applichi alla pressione di vapore scrivendo per prima cosa la costante di equilibrio K per la vaporizzazione.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 5.

FOCUS 5 Esempio integrato online

L'etanolo (CH_3CH_2OH) viene aggiunto alla benzina per migliorarne la combustione e ridurre l'inquinamento atmosferico. Esso viene prodotto industrialmente per idratazione dell'etene (C_2H_4) ad alte temperature e pressioni. Supponete di essere un ingegnere chimico incaricato di studiare la termodinamica e le proprietà di equilibrio della reazione $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH$.

(a) Dai dati riportati in Appendice 2A, scrivete l'equazione termochimica per la sintesi industriale dell'etanolo.

(b) Dai dati riportati in Appendice 2A, (I) determinate $\Delta G°$ per questo sistema a 25 °C e (II) calcolare la costante di equilibrio a 300 °C. (III) Un aumento della temperatura favorirà i reagenti o i prodotti?

(c) Un reattore viene caricato con 60 bar di $C_2H_4(g)$ e 40 bar di $H_2O(g)$. Determinate le pressioni di equilibrio di $C_2H_4(g)$, $H_2O(g)$ e $CH_3CH_2OH(g)$ a 300 °C.

(d) La miscela di equilibrio del punto (c) viene raffreddata, e acqua ed etanolo condensano. L'eccesso di etene viene rimosso. (I) Qual è la pressione di vapore della miscela liquida risultante a 25 °C? (II) Qual è la frazione molare dell'etanolo nel vapore in equilibrio con la miscela condensata a 25 °C?

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 5 Esercizi

5.1 Quando il cloruro di sodio si discioglie in acqua, le molecole del solvente si dispongono secondo la stessa orientazione attorno agli anioni e ai cationi? Spiegate le vostre conclusioni.

5.2 Quando il cloruro di sodio si discioglie in acqua, la rimozione di uno ione cloruro dal reticolo richiede una sola o più molecole d'acqua? Spiegate le vostre conclusioni.

5.3 Completate i seguenti enunciati a proposito dell'effetto delle forze intermolecolari sulle proprietà fisiche di una sostanza. (a) Quanto più alto è il punto di ebollizione di un liquido, tanto più (intense, deboli) sono le sue forze intermolecolari. (b) Le sostanze caratterizzate da forze intermolecolari intense presentano pressione di vapore (elevata, bassa). (c) Le sostanze caratterizzate da forze intermolecolari intense presentano tipicamente tensione superficiale (elevata, bassa). (d) Quanto più elevata è la pressione di vapore di un liquido, tanto più (intense, deboli) sono le sue forze intermolecolari. (e) Caratterizzandosi per (l'intensità, la debolezza) delle forze intermolecolari, l'azoto presenta temperatura critica (elevata, bassa). (f) Le sostanze a pressione di vapore elevata hanno corrispondentemente punto di ebollizione (elevato, basso). (g) Dato che presenta punto di ebollizione alto, l'acqua deve avere forze intermolecolari (robuste, deboli) e, corrispondentemente, entalpia di vaporizzazione (alta, bassa).

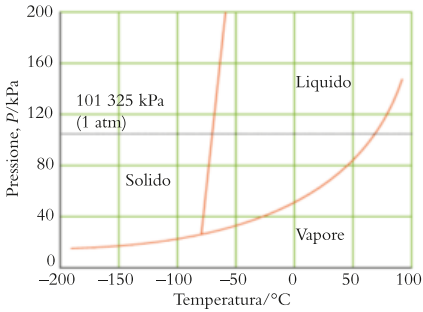
5.4 Il perossido di idrogeno, H_2O_2, è un liquido a consistenza sciropposa, con pressione di vapore inferiore a quella dell'acqua e punto di ebollizione di 152 °C. Giustificate le differenze tra queste proprietà e quelle dell'acqua.

5.5 Spiegate gli effetti che ha l'innalzamento della temperatura su ognuna delle proprietà seguenti: (a) viscosità, (b) tensione superficiale, (c) pressione di vapore, (d) velocità di evaporazione.

5.6 Spiegate in che modo ognuno dei seguenti cambiamenti di condizioni influisca sulla pressione di vapore dei liquidi: (a) aumento della temperatura; (b) aumento dell'area superficiale del liquido; (c) aumento del volume sovrastante il liquido; (d) aggiunta di aria nel volume sovrastante il liquido.

5.7 Avete a disposizione due becher: uno pieno di tetraclorometano e l'altro di acqua. Avete anche due composti: butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) e cloruro di calcio. (a) In quale liquido discioglierete il butano? Descrivete sinteticamente l'ambiente locale del soluto in soluzione. (b) In quale liquido discioglierete il cloruro di calcio? Descrivete sinteticamente l'ambiente locale del soluto in soluzione.

5.8 Utilizzate il diagramma di fase del composto X per rispondere alle seguenti domande. (a) A temperatura ambiente X è solido, liquido o gassoso? (b) Qual è il punto di fusione normale di X? (c) Qual è la pressione di vapore di X liquido a −50 C? (d) Qual è la pressione di vapore del solido X a −100 °C?



5.9 Quando si ricava la massa molare con il metodo crioscopico è possibile incorrere in uno degli errori seguenti (tra gli altri). Dite, caso per caso, se l'errore esagererebbe o ridurrebbe la massa molare riportata rispetto a quella effettiva. (a) Sulla bilancia c'era polvere, che faceva apparire la massa del soluto maggiore. (b) L'acqua è stata misurata come volume assumendo densità 1,00 $g \cdot cm^{-3}$, mentre essa era più calda e meno densa di quanto si supponesse. (c) Il termometro non era calibrato accuratamente, e il punto di congelamento era in realtà di 0,5 °C superiore a quello registrato. (d) La soluzione non era stata agitata abbastanza, causando la dissoluzione solo parziale del soluto.

5.10 Il punto di congelamento del benzene è 5.53 °C. Supponiamo di disciogliere in 80,0 g di benzene 10,0 g di un composto organico che figura tra i costituenti di un tarmicida. Il punto di congelamento della soluzione risulta 1,20 °C. (a) Qual è la massa molare approssimata del composto? (b) L'analisi elementare della sostanza ha permesso di dedurre che la formula empirica è C_3H_2Cl. Quale sarà la formula molecolare? (c) Basandovi sulle masse atomiche della tavola periodica, calcolate la massa molare del composto in maniera più accurata.

5.11 L'altezza di una colonna liquida sostenibile da una determinata pressione è inversamente proporzionale alla sua densità. Nell'apparecchiatura illustrata nella Figura 5E.3 la soluzione acquosa di 0,010 g di una proteina in 10 mL di acqua a 20 °C fa registrare un innalzamento del livello di 5,22 cm. Supponete che la densità della soluzione sia 0,998 $g \cdot cm^{-3}$, mentre quella del mercurio è di 13,6 $g \cdot cm^{-3}$. (a) Qual è la massa molare della proteina? (b) Qual è il punto di congelamento della soluzione? (c) Quale delle proprietà colligative è più conveniente ai fini della misurazione della massa molare di queste grandi molecole? Giustificate la risposta.

5.12 A 25 °C una membrana semipermeabile separa una soluzione di glucosio, $C_6H_{12}O_6(aq)$, 0,060 M da una soluzione di urea, $CO(NH_2)_2(aq)$, 0,040 M. Per entrambi i composti $i = 1$. (a) A quale soluzione spetta la maggiore pressione osmotica? (b) Quale soluzione si diluisce per il passaggio delle molecole di acqua attraverso la membrana? (c) A quale soluzione bisognerebbe applicare una pressione esterna per mantenere un flusso di equilibrio dell'acqua attraverso la membrana? (d) Quale pressione esterna (in atm) bisognerebbe applicare nella parte (c)?

5.13 (a) Dai dati dell'Appendice 2A ricavate la forma numerica dell'equazione di Clausius-Clapeyron per il metanolo. (b) In base a tale equazione riportate in grafico le quantità idonee a fornire una relazione lineare tra pressione di vapore e temperatura. (c) Calcolate la pressione di vapore del metanolo a 0,0 °C. (d) Calcolate il punto di ebollizione normale del metanolo.

5.14 (a) In base ai dati dell'Appendice 2A e della Tabella 4C.1 ricavate la forma numerica dell'equazione di Clausius-Clapeyron per il benzene. (b) In base a tale equazione riportate in grafico le quantità idonee a fornire una relazione lineare tra pressione di vapore e temperatura. (c) Calcolate il punto di ebollizione del benzene quando la pressione esterna sia di 0,655 atm. (d) Calcolate S_m° per il benzene allo stato gassoso.

5.15 Le proprietà colligative possono far variare non solo le proprietà delle soluzioni, ma anche quelle del soluto. Per esempio, a seconda del solvente l'acido acetico, CH_3COOH, si comporta in modo diverso. (a) Il punto di congelamento di una soluzione acquosa di acido acetico al 5,00% in massa è −1,72 °C. Qual è la massa molare del soluto? Spiegate l'eventuale discrepanza tra la massa molare sperimentale e quella prevista. (b) L'abbassamento crioscopico al 5,00% in massa di acido acetico di una soluzione in benzene è 2,32 °C. Quale massa molare presenta il soluto in benzene? Che cosa se ne deduce circa la natura dell'acido acetico in benzene?

5.16 In laboratorio è pratica comune quella di distillare le sostanze a punto di ebollizione elevato sotto pressione ridotta. L'acido tricloroacetico ha un'entalpia standard di vaporizzazione di 57,814 $kJ \cdot mol^{-1}$ e un'entropia standard di vaporizzazione di 124 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Con questi dati determinate la pressione che sarebbe necessaria per distillare l'acido tricloroacetico a 100 °C.

5.17 Si è misurata la pressione di vapore del clorofluoruro di fosforile ($OPClF_2$) in funzione della temperatura:

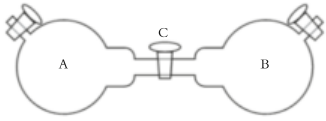
Temperatura, *T*/K	190	228	250	273
Pressione di vapore, *P*/Torr	3,2	68	240	672

(a) Tracciate un grafico di ln P in funzione di $1/T$ (lo si può fare con l'ausilio di un computer o di una calcolatrice grafica che sappia calcolare una retta con il metodo dei minimi quadrati). (b) Dal grafico (o dall'equazione lineare che se ne può ricavare) della parte (a) deducete l'entalpia standard di vaporizzazione di $OPClF_2$; (c) l'entropia standard di vaporizzazione di $OPClF_2$; e (d) il punto di ebollizione normale di $OPClF_2$. (e) Se si riducesse la pressione di un campione di $OPClF_2$ a 15 Torr, a quale temperatura bollirebbe il campione?

5.18 Ricercate in letteratura la pressione e la temperatura critiche di metano, metilammina (CH_3NH_2), ammoniaca e tetrafluorometano. Discutete l'adeguatezza di ognuno di tali solventi ai fini dell'estrazione supercritica a temperatura ambiente entro un'autoclave che sopporti pressioni di 100 atm.

5.19 Ricercate in letteratura la pressione e la temperatura critiche degli idrocarburi gassosi metano, etano, propano e butano. Giustificate le regolarità osservate.

5.20 Immaginate un'apparecchiatura nella quale A e B siano palloni da 1,00 L collegati da un rubinetto C di volume trascurabile. All'inizio si pongono sotto vuoto A e B, si chiude C e si introducono nel pallone A 1,50 g di dietil etere, $C_2H_5OC_2H_5$. A −45 °C la pressione di vapore del dietil etere ammonta a 57 Torr, a 0° C è di 185 Torr, a 25 °C essa diviene 534 Torr ed è invece trascurabile sotto −86 °C. (a) Se si lascia chiuso il rubinetto e si porta il pallone all'equilibrio a −45 °C, quale sarà la pressione del dietil etere nel pallone A? (b) Se si innalza la temperatura a 25 °C, quale diverrà la pressione? (c) Se si riporta la temperatura dell'apparecchiatura a −45 °C, e si apre il rubinetto C, quale risulterà la pressione del dietil etere nell'apparecchio? (d) Se si mantiene il pallone A a −45 °C e, con il rubinetto aperto, si raffredda il pallone B con azoto liquido (−196 °C) quali cambiamenti avranno luogo nell'apparecchiatura? Supponete un comportamento ideale.



5.21 Si riporta di nuovo sotto vuoto l'apparecchiatura dell'esercizio 5.20, poi si introducono 35,0 g di cloroformio, $CHCl_3$, nel pallone A e 35,0 g di acetone, CH_3COCH_3, nel pallone B. Si porta il sistema all'equilibrio a 25 °C con il rubinetto chiuso. A 25 °C le pressioni di vapore del cloroformio e dell'acetone misurano rispettivamente 195 Torr e 222 Torr. (a) Qual è la pressione di ciascun pallone all'equilibrio? (b) Si apre ora il rubinetto. Quale risulterà la composizione delle fasi liquide e di vapore nei due palloni una volta conseguito l'equilibrio, supponendo un com-

portamento ideale? (c) Le soluzioni di acetone e cloroformio manifestano deviazione negativa dalla legge di Raoult. Quali conseguenze ha tale comportamento sulle risposte date nella parte (b)?

5.22 La pressione di vapore del pentano liquido misura 512 Torr a 25 °C; alla stessa temperatura la pressione di vapore dell'esano non supera 151 Torr. Quale composizione dovrebbe avere la fase liquida affinché la composizione della fase di vapore presenti composizione equimolare di pentano ed esano?

5.23 Utilizzando un software apposito o un foglio di calcolo, tracciate il grafico di ln P in funzione di $1/T$ per l'equazione $\ln P = \Delta H_{vap}/RT$, sullo stesso insieme di assi per ΔH_{vap} = 15, 20, 25 e 30 kJ·mol^{-1}. La pressione di vapore di un liquido è più sensibile alle variazioni di temperatura se ΔH_{vap} è grande o se è piccolo? Motivate le vostre conclusioni.

5.24 L'analisi per combustione della L-carnitina, composto organico che si ritiene aumenti la forza muscolare, ha fornito 52,16% C, 9,38% H, 8,69% N e 29,78% O. Si è osservato che la pressione osmotica di una soluzione di 0,322 g di L-carnitina in 100,00 mL di metanolo è 0,501 atm a 32 °C. Supponendo che in metanolo la carnitina non subisca deprotonazione, determinate (a) la massa molare della L-carnitina, (b) la formula molecolare della L-carnitina.

5.25 I farmaci destinati a essere somministrati per endovena vengono spesso veicolati in glucosio ($C_6H_{12}O_6$(aq)) al 5,0% in massa. Qual è la pressione osmotica di tale soluzione alla temperatura corporea (37 °C)? Supponete che la sua densità sia 1,0 g·mL^{-1}.

5.26 Quando si aggiunge acido solforico all'acqua, si libera così tanta energia in forma di calore che la soluzione può arrivare a bollire. Vi attendete che questa soluzioni mostri una deviazione dalla legge di Raoult? In caso affermativo, di quale tipo? Spiegate il ragionamento fatto.

5.27 L'umidità relativa a una data temperatura è definita come

$$\text{Umidità relativa} = \frac{\text{pressione parziale dell'acqua}}{\text{pressione di vapore dell'acqua}} \times 100\%$$

La pressione di vapore dell'acqua a diverse temperature è riportata nella Tabella 5A.2. (a) Qual è l'umidità relativa a 30 °C quando la pressione parziale dell'acqua è 25,0 Torr? (b) Spiegate che cosa si osserverebbe se la temperatura dell'aria si abbassasse a 25 °C.

5.28 Interpretate il seguente verso tratto da *La ballata del vecchio marinaio* (S. Coleridge):

Acqua, acqua da tutte le parti,
E tutte le tavole si contraevano,
Acqua, acqua da tutte le parti,
E non una goccia da bere.

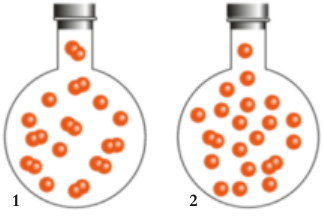
5.29 La soluzione acquosa di zuccheri e sali che i medici impiegano in genere per sostituire i fluidi corporei contiene 1,75 g·L^{-1} di NaCl e 40,0 g·L^{-1} di destrosio, $C_6H_{12}O_6$. (a) Qual è la molarità dei soluti nella soluzione? (b) Qual è la pressione osmotica della soluzione a 25 °C? Assumete che NaCl si dissoci completamente.

5.30 A 20 °C la pressione osmotica di una soluzione di 0,10 g di insulina in 0,200 L di acqua è 2,30 Torr. Qual è la massa molare dell'insulina?

5.31 Una soluzione acquosa dello zucchero mannitolo, $C_6H_{14}O_6$, di concentrazione 180 mg·L^{-1}, è comunemente impiegata in medicina veterinaria come diuretico, in quanto aiuta a eliminare acqua dalle cellule viventi per osmosi. (a) Qual è la molarità del mannitolo nella soluzione? (b) Qual è la pressione osmotica della soluzione a 25 °C?

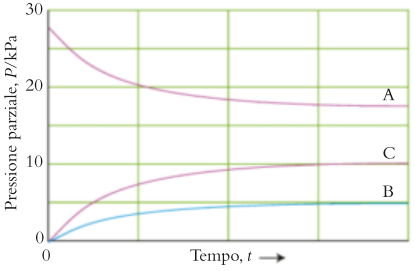
5.32 Relativamente all'acqua il sangue umano denuncia una pressione osmotica approssimativamente di 7,7 atm alla temperatura corporea di 37 °C. In ospedale si somministrano spesso soluzioni di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) endovena. Se un tecnico deve preparare 500 mL di soluzione glucosata, quale massa di glucosio dovrà adoperare?

5.33 La dissociazione di una molecola biatomica si verifica a 500 K secondo la reazione $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$. L'immagine 1 rappresenta lo stato di equilibrio della dissociazione mentre l'immagine 2 rappresenta lo stato di equilibrio che si instaura nello stesso contenitore dopo aver esercitato una sollecitazione esterna. Quale delle seguenti sollecitazioni può dar luogo al cambiamento illustrato? (a) Innalzamento della temperatura. (b) Aggiunta di atomi X. (c) Diminuzione del volume. (d) Aggiunta di un catalizzatore. Spiegate la vostra risposta.



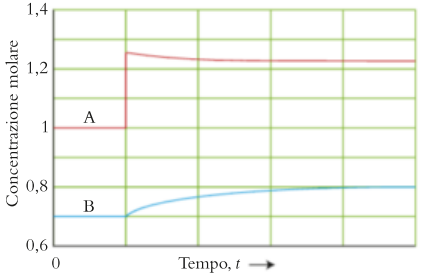
5.34 A 25°C, per la reazione $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $K = 47{,}9$. (a) Se 0,180 mol di N_2O_4 e 0,0020 mol di NO_2 sono poste in un recipiente di reazione e si attende il raggiungimento dell'equilibrio, quali sono le concentrazioni di equilibrio di N_2O_4 e di NO_2? (b) Al sistema precedentemente descritto si aggiungono 0,0020 mol di NO_2. In che modo questo cambiamento si ripercuote sulla concentrazione di N_2O_4? (c) Giustificate le vostre conclusioni calcolando le nuove concentrazioni di equilibrio di NO_2 e N_2O_4.

5.35 Il grafico sottostante mostra l'andamento delle pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti in funzione del tempo per la decomposizione del composto A nei composti B e C. Tutti e tre i composti si trovano allo stato gassoso. Utilizzate il grafico per: (a) scrivere l'equazione chimica bilanciata per la reazione; (b) calcolare la costante di equilibrio per la reazione.



5.36 Il grafico sottostante mostra il sistema costituito dai composti A e B racchiusi in un pallone rigido a volume co-

stante. Il sistema era inizialmente in equilibrio, poi è subentrata la variazione di una condizione. (a) Descrivete la variazione che ha avuto luogo e il suo effetto sul sistema. (b) Scrivete l'equazione chimica per la reazione. (c) Calcolate il valore di K_c per la reazione.



5.37 A 500 °C, $K_c = 0{,}061$ per la reazione $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Posto che all'analisi risultino 3,00 mol·L^{-1} N_2, 2,00 mol·L^{-1} H_2 e 0,500 mol·L^{-1} NH_3, la reazione si trova in equilibrio? Altrimenti, in quale verso tenderà a procedere per raggiungerlo?

5.38 A 2500 K, $K_c = 20$ per la reazione $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF(g)$. L'analisi eseguita a 2500 K fornisce 0,18 mol·L^{-1} Cl_2, 0,31 mol·L^{-1} F_2 e 0,92 mol·L^{-1} ClF. Mentre la reazione procede verso l'equilibrio, ClF tende a formarsi o a decomporsi?

5.39 In un pallone da 1,00 L si introducono 0,020 mol di NO_2 e si lascia che la reazione $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ giunga all'equilibrio alla temperatura di 298 K. (a) Utilizzando i dati della Tabella 5E.2, calcolate le concentrazioni di equilibrio dei due gas. (b) Il volume del pallone viene ridotto alla metà del valore iniziale. Calcolate le nuove concentrazioni di equilibrio dei gas.

5.40 In un pallone da 2,00 L si introducono 0,100 mol di SO_3 e si lascia che la reazione $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ giunga all'equilibrio alla temperatura di 700 K. (a) Utilizzando i dati della Tabella 5G.2, calcolate le concentrazioni di equilibrio dei tre gas. (b) Il volume del pallone è aumentato fino a 6,00 L. Calcolate le nuove concentrazioni di equilibrio dei gas.

5.41 Denotiamo con α la frazione di molecole PCl_5 decompostesi in PCl_3 e Cl_2 secondo la reazione $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ in un recipiente di volume costante; ne consegue che la quantità di PCl_5 all'equilibrio è $n(1 - \alpha)$, dove n è la quantità iniziale. Ricavate un'equazione per K in funzione di α e della pressione totale P, e risolvetela per α in funzione di P. Calcolate la frazione decomposta a 556 K, temperatura alla quale $K = 4{,}96$, e la pressione totale è (a) 0,50 bar, (b) 1,00 bar.

5.42 I tre composti metilpropene, *cis*-2-butene e *trans*-2-butene sono isomeri di formula C_4H_8, con $\Delta G_f°$ rispettivamente +58,07, +65,86 e +62,97 kJ·mol^{-1}. In presenza di un idoneo catalizzatore è possibile trasformare i tre composti l'uno negli altri, con la conseguente formazione di una miscela di equilibrio. Quale sarà la percentuale di ciascun isomero presente a 25 °C, una volta stabilitosi l'equilibrio?

5.43 (a) Qual è l'energia libera standard di reazione di $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ quando $K = 1{,}00$? (b) In base ai dati forniti dall'Appendice 2A calcolate la temperatura per la quale $K = 1{,}00$. (c) A tale temperatura si riempie un cilindro di CO(g) a 10,00 bar, $H_2O(g)$ a 10,00 bar, $H_2(g)$ a 5,00 bar e $CO_2(g)$ a 5,00 bar. Quale sarà la pressione parziale dei vari gas una volta conseguito l'equilibrio? (d) Se, invece, si fossero immessi nel cilindro CO(g) a 6,00 bar, $H_2O(g)$ a 4,00 bar, $H_2(g)$ a 5,00 bar e $CO_2(g)$ a 10,00 bar, quale sarebbe all'equilibrio la pressione parziale dei singoli gas?

5.44 Considerate l'equilibrio $A(g) \rightleftharpoons 2\,B(g) + 3\,C(g)$ a 25 °C. Quando in un cilindro si introduce A a 10,0 atm e si lascia che il sistema pervenga all'equilibrio, si trova che la pressione finale è 20,04 atm. Quale risulta per la reazione suddetta il valore di $\Delta G_r°$?

5.45 (a) Calcolate l'energia libera di formazione degli atomi di alogeno X(g) a 1000 K in base ai dati esposti nella Tabella 5G.2. (b) Mostrate come essi si correlino con la forza del legame X—X diagrammando l'energia libera di formazione degli atomi con l'energia di dissociazione e con il numero atomico. Spiegate l'andamento osservato.

5.46 Il gas fosfina, PH_3, si decompone secondo la reazione $2\,PH_3(g) \rightleftharpoons 2\,P(s) + 3\,H_2(g)$. In un pallone da 1,00 L rigido e chiuso ermeticamente si introduce fosfina pura a 0,64 bar e 298 K. All'equilibrio, si constata che la pressione totale all'interno del pallone è di 0,93 bar. (a) Calcolate le pressioni parziali di H_2 e PH_3. (b) Calcolate la massa (in grammi) di P prodotta all'equilibrio. (c) Calcolate K per questa reazione.

5.47 (a) In base ai dati termodinamici forniti dall'Appendice 2A calcolate K a 25 °C per la reazione $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$. (b) Qual è la pressione di vapore del bromo liquido? (c) Qual è la pressione parziale di Br(g) sovrastante il liquido in un pallone di bromo a 25 °C? Si vogliono aggiungere a una reazione 0,0100 mol Br_2 riempiendo un pallone posto sotto vuoto con Br_2 tratto da un serbatoio contenente solo bromo liquido in equilibrio con il proprio vapore. Il pallone sarà poi chiuso ermeticamente e trasferito nel recipiente che ospita la reazione. Quale volume dovrebbe avere il pallone per trasferire 0,010 mol $Br_2(g)$ a 25 °C?

5.48 Si riempie un pallone con $Cl_2(g)$ a 1,00 bar e con $Br_2(g)$ a 1,00 bar, lasciando reagire le due sostanze a 1000 K, con la conseguente formazione di BrCl(g) secondo l'equazione $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g)$, $K = 0{,}2$. Costruite il grafico dell'energia libera del sistema in funzione della pressione parziale di BrCl durante l'avvicinamento della reazione all'equilibrio.

5.49 Si lascia che la reazione $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ pervenga all'equilibrio in soluzione cloroformica a 25 °C. Le concentrazioni di equilibrio sono N_2O_4 0,405 mol·L^{-1} e NO_2 2,13 mol·L^{-1}. (a) Calcolate K per la reazione. (b) A 1,00 L di soluzione si aggiungono 1,00 mol NO_2 e si lascia che il sistema raggiunga l'equilibrio sempre alla stessa temperatura. Sulla base del principio di Le Châtelier prevedete il verso del cambiamento (aumento, diminuzione o nullo) per N_2O_4, NO_2 e K_c in seguito all'aggiunta di NO_2. (c) Calcolate le concentrazioni finali di equilibrio dopo l'aggiunta di NO_2 e confermate la validità delle vostre previsioni della parte (b). Se non concordano verificate il procedimento seguito e, se necessario, ripetetelo.

5.50 Utilizzando i dati riportati nella Tabella 5G.2 e un software per la costruzione di grafici, determinate l'entalpia e l'entropia per l'equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ e calcolate l'entalpia del legame N—N in N_2O_4. In che modo

questo valore si confronta con l'entalpia media del legame N—N riportata nella Tabella 4E.3?

5.51 Determinate la pressione di vapore dell'acqua pesante, D_2O, e di quella ordinaria a 25 °C con l'ausilio dei dati dell'Appendice 2A. Quale rapporto sussiste tra i due valori? In base a ciò che sapete delle forze intermolecolari e di qualsiasi tipo di effetto quantistico, come l'energia al punto zero delle vibrazioni intermolecolari, spiegate le ragioni della differenza.

5.52 Cicloesano (C) e metilciclopentano (M) sono isomeri di formula chimica C_6H_{12}. La costante di equilibrio per la trasposizione in soluzione C ⇌ M è 0,140 a 25 °C. (a) Si prepara una soluzione di cicloesano 0,0200 mol·L^{-1} e metilciclopentano 0,100 mol·L^{-1}. Il sistema è in equilibrio? Se non lo è, tenderà a formare i reagenti o i prodotti? (b) Quali sono le concentrazioni del cicloesano e del metilciclopentano all'equilibrio? (c) Se si eleva la temperatura a 50 °C e si lascia ristabilire l'equilibrio, la concentrazione del cicloesano diviene 0,100 mol·L^{-1}. Quale risulta la nuova costante di equilibrio? (d) A 25 °C la reazione è endotermica o esotermica? Spiegate la vostra risposta.

5.53 Utilizzando il Grafico interattivo 5.53, costruite il grafico da 250 K a 350 K per le reazioni aventi energia libera standard da +11 kJ·mol^{-1} a +15 kJ·mol^{-1} con incrementi di 1 kJ·mol^{-1}. Quale costante di equilibrio è più sensibile rispetto ai cambiamenti di temperatura?

5.54 (a) Utilizzando un software per costruire grafici e i dati a 1000 K e 1200 K riportati nella Tabella 5G.2, diagrammate l'espressione della dipendenza dalla temperatura di ln K che si ottiene dalla dissociazione degli alogeni biatomici in atomi, $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$.(b) Dai grafici, determinate le entalpie e le entropie di dissociazione. (c) Utilizzate i dati così ottenuti per calcolare le entropie molari degli atomi di alogeno gassosi X(g).

5.55 Una reazione impiegata nella produzione di combustibili gassosi a partire dal carbone, costituito prevalentemente da carbonio, è $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$. (a) Valutate K a 900 K, sapendo che le energie libere standard di formazione per CO(g) e $H_2O(g)$ a 900 K sono rispettivamente −191,28 kJ·mol^{-1} e −198,08 kJ·mol^{-1}. (b) Un campione di grafite di 5,20 kg e 125 g di acqua sono stati introdotti in un recipiente di 10,0 L e scaldati a 900 K. Quali sono le concentrazioni di equilibrio?

5.56 Il volume del recipiente utilizzato per eseguire la reazione dell'Esercizio 5.55 è stato compresso fino a 5,00 L, lasciando poi che la reazione raggiungesse nuovamente l'equilibrio. (a) Senza effettuare calcoli, stabilite se la concentrazione di equilibrio di H_2 aumenta o diminuisce e spiegate il perché. (b) Calcolate le nuove concentrazioni di equilibrio e valutate le vostre previsioni. (c) Per rendere massima la produzione di H_2, bisognerebbe eseguire la reazione a pressioni basse o alte? A temperatura bassa o alta? Motivate le vostre risposte.

5.57 I due inquinanti atmosferici SO_3 e NO possono reagire così: $SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$. (a) Prevedete l'effetto dei seguenti cambiamenti sulla quantità di NO_2 quando la reazione sia pervenuta all'equilibrio in un contenitore di acciaio inossidabile provvisto di ingresso per le sostanze chimiche: (I) si aumenta la quantità di NO; (II) si allontana per condensazione la SO_2; (III) si triplica la pressione immettendo elio. (b) Sapendo che, a una certa temperatura, $K = 6{,}0 \times 10^3$, calcolate la quantità (in moli) di NO che si deve aggiungere a un recipiente di 1,00 L contenente 0,245 mol $SO_3(g)$ per formare 0,240 mol $SO_2(g)$ (all'equilibrio).

5.58 La distribuzione degli ioni Na^+ sui due lati di una tipica membrana biologica è di 10 mmol·L^{-1} all'interno della cellula e 140 mmol·L^{-1} all'esterno. All'equilibrio le concentrazioni dovrebbero essere tra loro uguali, ma in una cellula vivente gli ioni non sono all'equilibrio. Qual è la differenza di energia libera per gli ioni Na^+ sui due lati della membrana a 37 °C (temperatura corporea)? La differenza di concentrazione deve essere mantenuta mediante accoppiamento con una reazione che abbia almeno quella differenza di energia libera.

5.59 Il processo Claus, utilizzato per rimuovere lo zolfo presente come diossido nel petrolio, si basa sulla reazione $2\,H_2S(g) + SO_2(s) \rightleftharpoons 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$. (a) Utilizzate i dati riportati nell'Appendice 2A per calcolare la costante di equilibrio della reazione a 25 °C. (b) A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su K, se specificato). Temperatura e volume sono costanti.

Cambiamento	**Quantità**
(a) aggiunta di S	quantità di H_2O
(b) aggiunta di H_2S	quantità di SO_2
(c) sottrazione di H_2O	quantità di SO_2
(d) sottrazione di SO_2	quantità di S
(e) aggiunta di SO_2	K
(f) riduzione del volume	quantità di SO_2
(g) aumento della temperatura	quantità di SO_2

5.60 Per generare i materiali di partenza di un polimero utilizzato per la fabbricazione delle bottiglie di acqua, si produce etilene mediante rimozione di idrogeno dall'etano presente nel gas naturale secondo la reazione catalizzata $C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$. Utilizzate le informazioni riportate nell'Appendice 2A per calcolare la costante di equilibrio per la reazione a 298 K. (a) Se la reazione viene eseguita aggiungendo il catalizzatore in un pallone contenente C_2H_6 alla pressione di 40,0 bar, quale sarà la pressione parziale di C_2H_4 all'equilibrio? (b) Identificate i tre accorgimenti che i produttori possono adottare per aumentare la resa del prodotto.

5.61 La reazione complessiva della fotosintesi è $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g)$, e $\Delta H° = +2802$ kJ. Supponete che essa si trovi in equilibrio e prevedete l'effetto che ciascuno dei cambiamenti indicati avrebbe sulla composizione di equilibrio (tendenza a formare i reagenti, i prodotti oppure nessun effetto). (a) Si aumenta la pressione parziale di O_2. (b) Si comprime il sistema. (c) Si aumenta la quantità di CO_2. (d) Si aumenta la temperatura. (e) Si sottrae una parte del $C_6H_{12}O_6$. (f) Si aggiunge acqua. (g) Si diminuisce la pressione parziale di CO_2.

5.62 L'ATP è un composto che idrolizzandosi rilascia l'energia richiesta dalle reazioni biochimiche del nostro organismo. Per l'idrolisi dell'ATP a 37 °C (temperatura corporea) $\Delta H_r° = -20$ kJ·mol^{-1} e $\Delta S_r° = +34$ J·mol^{-1}. Assumendo che queste quantità siano indipendenti dalla temperatura, calcolate la temperatura in corrispondenza della quale la costante di equilibrio per l'idrolisi dell'ATP diventa maggiore di 1.

FOCUS 5 Esercizi integrati

5.63 Le reazioni tra i gas nell'atmosfera non sono all'equilibrio, ma per facilitarne la comprensione si studiano le velocità con cui decorrono e il loro comportamento nelle condizioni di equilibrio.

(a) L'equilibrio responsabile per l'impoverimento di ozono nella stratosfera si può riassumere mediante l'Equazione $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$. In base ai valori riportati nell'Appendice 2a, determinate l'energia libera standard e l'entropia standard della reazione.

(b) Qual è la costante di equilibrio della reazione della parte (a) a 25°C? Cosa implica il risultato in merito al depauperamento dell'ozono?

(c) Una reazione che consuma l'ozono presente nella stratosfera è $O_3(g) + O(g) \rightleftharpoons 2\ O_2(g)$. Calcolate la costante di equilibrio per la reazione a 25 °C sapendo che a tale temperatura la reazione è catalizzata (accelerata) dalle molecole di NO_2 in un processo a due stadi:

$$NO_2(g) + O(g) \rightleftharpoons NO(g) + O_2(g) \quad K = 7 \times 10^{103}$$

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g) \quad K = 5{,}8 \times 10^{-34}$$

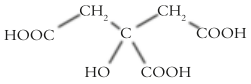
(d) Utilizzate il risultato ottenuto in (c) per trovare l'energia libera standard di formazione degli atomi di O.

(e) La dipendenza termica della costante di equilibrio della reazione $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, che fornisce un importante contributo alla concentrazione atmosferica degli ossidi di azoto, può essere espressa come $\ln K = 2{,}5 - (21700\ K)/T$. Qual è l'entalpia standard della reazione diretta a 298 K? Il grado di avanzamento della reazione è maggiore alle temperature bassissime della stratosfera o alle temperature elevatissime che si raggiungono nei motori a combustione interna?

(f) Una miscela equimolare di $N_2(g)$ e $O_2(g)$ è stata scaldata a una certa temperatura fino a quando la reazione riportata in (e) ha raggiunto l'equilibrio. Si è trovato che la miscela di reazione all'equilibrio conteneva un ugual numero di moli di ciascun reagente e del prodotto. A quale temperatura è stata eseguita la reazione?

(g) Una miscela equimolare di $N_2(g)$ e $O_2(g)$ con una pressione totale di 4,00 bar consegue l'equilibrio secondo la reazione riportata in (e) a 1200 K. Quali sono le pressioni parziali dei reagenti e del prodotto all'equilibrio?

5.64 Le bevande utilizzate dagli sportivi forniscono acqua all'organismo sotto forma di soluzione isotonica (una soluzione avente la stessa concentrazione molare totale di soluti del sangue umano). Queste bevande contengono elettroliti come NaCl e KCl, zuccheri e aromi. Uno dei principali aromi è l'acido citrico (**1**).



1 Acido citrico

(a) Indicate l'ibridizzazione di ciascun atomo di carbonio dell'acido citrico.

(b) L'acido citrico può formare legami a idrogeno?

(c) Basandovi sulle forze intermolecolari stabilite se a 25 °C l'acido citrico è un gas, un liquido o un solido; stabilite inoltre se è solubile in acqua.

(d) La *soluzione fisiologica* è una soluzione isotonica (Capitolo 5F) contenente lo 0,9% in massa di NaCl in acqua. Assumendo che NaCl si dissoci completamente, qual è la concentrazione molare di tutti i soluti presenti nella soluzione fisiologica? Assumete una densità di 1,00 $g \cdot cm^{-3}$ per la soluzione.

(e) Se stabilite di preparare 500,0 mL di una bevanda per sportivi con 1,0 g di NaCl, quale massa di glucosio bisogna aggiungere a NaCl e acqua per preparare la soluzione isotonica (vedi parte d)? Assumete una densità di 1,00 $g \cdot cm^{-3}$ per la soluzione.

(f) In una zona remota, un paramedico, per trattare ferite superficiali, dispone di 300,0 mL di una soluzione di acido borico, $B(OH)_3$, all'1,00% in massa, che deve essere resa isotonica (assumendo che la densità sia 1,00 $g \cdot cm^{-3}$). Quale massa di NaCl bisogna aggiungere? Assumete che NaCl sia completamente dissociato in soluzione e che il volume della soluzione non muti per aggiunta di NaCl. Prendete in considerazione lo 0,007% di deprotonazione dell'acido borico.

INTERLUDIO

L'omeostasi

Poiché gli esseri viventi non sono sistemi chiusi, in essi non è possibile raggiungere un vero equilibrio, salvo che per le reazioni velocissime come quelle tra acidi e basi. In generale, tuttavia, il nostro organismo mantiene certe caratteristiche relativamente costanti, quali la temperatura e i livelli di determinate sostanze chimiche nel circolo sanguigno. Tale ambiente vantaggioso è mantenuto grazie al processo detto **omeostasi**, il mantenimento di condizioni interne costanti. L'omeostasi non è un vero equilibrio, perché si registrano continuamente lievi variazioni sopra e sotto i valori desiderabili, però risponde ai cambiamenti di condizioni nello stesso modo di un sistema in equilibrio chimico, e obbedisce al principio di Le Châtelier.

Un importante processo biologico omeostatico basato su equilibri chimici è il trasporto dell'ossigeno. La maggior parte dell'ossigeno viene trasportata nel sangue dall'emoglobina (Hb). Mentre il sangue scorre nel tessuto polmonare, il 98% circa delle molecole di emoglobina fissa molecole di ossigeno, e nel contempo una piccola quantità di ossigeno si discioglie nel plasma (la soluzione nella quale si trovano sospese le cellule ematiche). Quando, invece, il sangue percorre i minuscoli vasi detti capillari che irrorano i tessuti muscolari, lontano dai polmoni, le molecole dell'emoglobina si trovano immerse in tessuti impoveriti di ossigeno e i livelli di ossigeno nel plasma si abbassano. L'equilibrio $Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$ è spostato verso i reagenti, in quanto alcune delle molecole di emoglobina liberano le loro molecole di ossigeno per ristabilire le composizioni di equilibrio

La **Figura 1** mostra come l'assunzione di O_2 da parte dell'emoglobina e della mioglobina (Mb), la proteina di immagazzinamento dell'ossigeno, varia con la pressione parziale dell'ossigeno. La sagoma della curva di saturazione di Hb mostra che nei polmoni Hb può assumere O_2 quasi quanto Mb, e scaricarla meglio di Mb nelle varie regioni dell'organismo. Nei polmoni, dove $P_{O_2} \approx 105$ Torr, il 98% delle molecole ha assunto O_2, giungendo praticamente alla saturazione. Nel tessuto muscolare a riposo la concentrazione di O_2 corrisponde alla pressione parziale di 40 Torr, quando risulta saturo di ossigeno il 75% delle molecole di Hb. In queste condizioni, se avesse inizio un'attività improvvisa, sarebbe ancora disponibile una quantità di ossigeno sufficiente a fronteggiare l'emergenza. Se la pressione parziale locale scende a 20 Torr, la frazione di molecole Hb sature di ossigeno scende al 10% circa. Si noti come la porzione più ripida della curva rientri nel campo delle pressioni parziali di ossigeno tipiche dei tessuti. La mioglobina, d'altra parte, incomincia a liberare ossigeno solo quando P_{O_2} è discesa al di sotto di circa 20 Torr, per cui funge da scorta alla quale attingere solo dopo che si sia consumato tutto l'ossigeno emoglobinico.

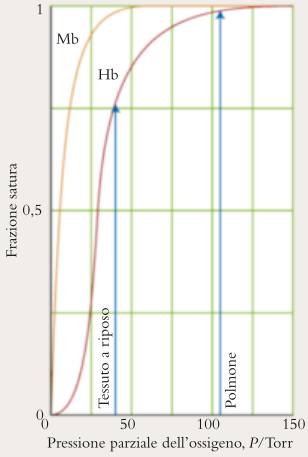
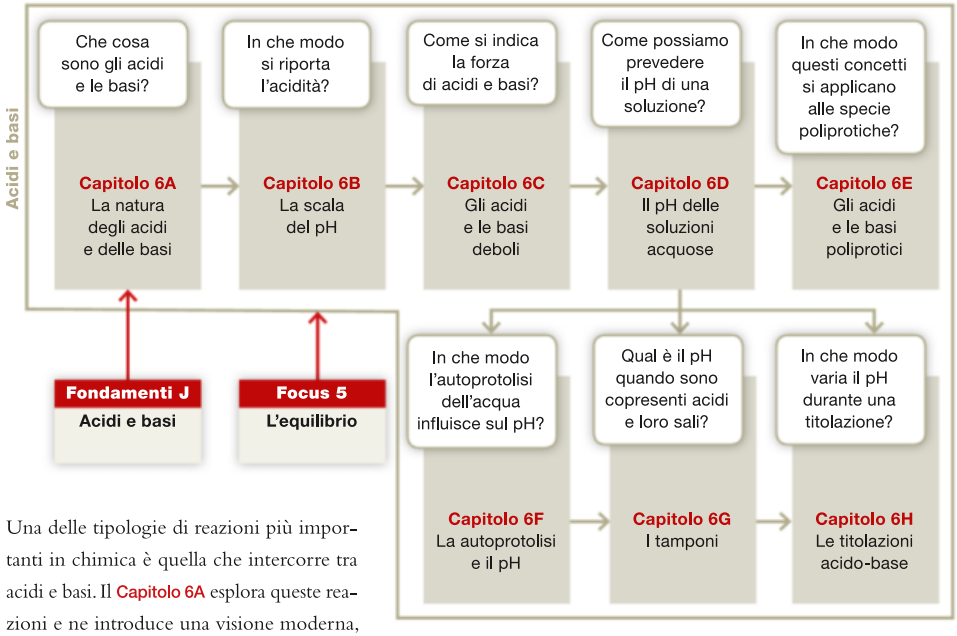


Figura 1 La variazione del grado di saturazione della mioglobina (Mb) e dell'emoglobina (Hb) con la pressione parziale dell'ossigeno. La diversa forma delle curve spiega la diversa funzione biologica delle due proteine.

Se si sovraccarica il meccanismo di adattamento dell'organismo si può compromettere l'omeostasi, e il risultato può essere un malessere improvviso e perfino fatale. Alle quote elevate gli alpinisti incontrano condizioni di bassa concentrazione di ossigeno e, se procedono vigorosamente, i loro polmoni possono non essere capaci di fornire abbastanza ossigeno da mantenere l'omeostasi. Per tale ragione, prima di intraprendere una scalata, gli alpinisti soggiornano a lungo nei campi base ad altitudini elevate, in modo da allenare il fisico a produrre più molecole di emoglobina.

FOCUS 6

Le reazioni

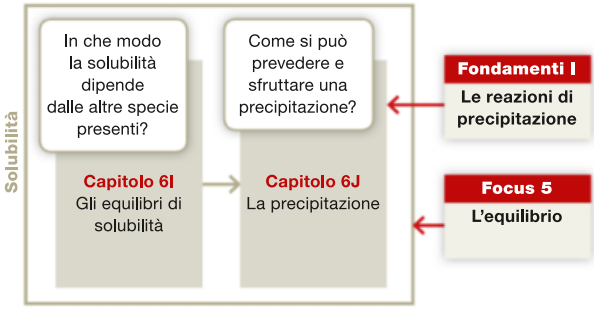


Una delle tipologie di reazioni più importanti in chimica è quella che intercorre tra acidi e basi. Il Capitolo 6A esplora queste reazioni e ne introduce una visione moderna, secondo cui le reazioni acido-base sono essenzialmente il trasferimento di un protone (il nucleo di un atomo di idrogeno) da una specie a un'altra. Un aspetto centrale di una soluzione acquosa di un acido o di una base è quindi la sua concentrazione di protoni. Questa concentrazione è riportata in termini di pH della soluzione, come si spiega nel Capitolo 6B.

Il Capitolo 6C spiega che esiste un equilibrio dinamico tra le forme protonata e non protonata della maggior parte di acidi e basi, e il Capitolo 6D descrive come calcolare il pH di una soluzione in presenza di questo equilibrio. Una complicazione, a tale riguardo, è data dal fatto che alcuni acidi possono cedere più di un protone; il Capitolo 6E spiega come trattare questi «acidi poliprotici». Un'ulteriore complicazione è rappresentata dal fatto che l'acqua stessa si comporta da acido e da base molto deboli. Questa caratteristica peculiare è di grande importanza quando la concentrazione dell'acido o della base è molto bassa, e il Capitolo 6F descrive come tenerne conto.

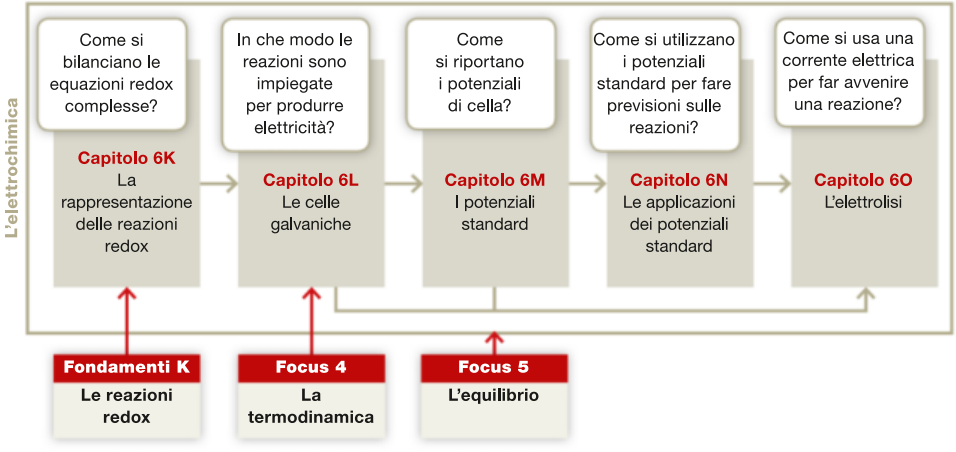
Un obiettivo molto importante, in ambito chimico, è di stabilizzare le soluzioni nei confronti delle variazioni di pH. Il Capitolo 6G spiega come funzionano queste «soluzioni tampone». Un altro aspetto delle reazioni tra acidi e basi è il loro ruolo nella comune tecnica analitica della «titolazione». Il Capitolo 6H spiega come il pH vari nel corso di una titolazione e sia alla base della scelta degli indicatori per monitorarne la progressione.

Quando certe coppie di soluzioni di sali solubili vengono mescolate, un prodotto potrebbe essere insolubile. Queste «reazioni di precipitazione» sono descritte nel Capitolo 6I dal punto di vista dell'equilibrio che esiste tra materiale disciolto e non disciolto. L'argomento del Capitolo 6J è come prevedere quando avverranno le reazioni di precipitazione e in che modo questi criteri possano essere impiegati per analizzare soluzioni contenenti diversi soluti.



Le «reazioni redox» implicano la riduzione di una specie e l'ossidazione di un'altra, e sono il risultato del trasferimento di elettroni. Il Capitolo 6K descrive la procedura generale per il bilanciamento delle equazioni redox e introduce il concetto di «semireazione». Un aspetto importante delle reazioni redox è che è possibile separare spazialmente le fasi di ossidazione (perdita di elettroni) e di riduzione (acquisto di elettroni). Il Capitolo 6L mostra come questa separazione venga ottenuta in una «cella galvanica», e come possa essere impiegata per generare corrente elettrica. Come si spiega nel Capitolo 6M, si può considerare che la reazione a ciascun elettrodo di una cella galvanica dia un contributo caratteristico alla differenza di potenziale complessiva generata dalla cella. Il Capitolo 6N spiega come questi potenziali elettrodici possano essere impiegati per prevedere le costanti di equilibrio e per determinare le concentrazioni delle specie in soluzione, ed estende la discussione al tema di fondamentale importanza della corrosione e della sua prevenzione.

Una cella galvanica sfrutta una reazione chimica per generare una corrente elettrica; il processo opposto è realizzato in una «cella elettrolitica», nella quale l'applicazione di una corrente forza una reazione – altrimenti non spontanea – ad aver luogo. Il Capitolo 6O spiega i principi dell'elettrolisi.



CAPITOLO **6A**

La natura degli acidi e delle basi

Che cosa sono gli acidi e le basi? → In che modo si riporta l'acidità?

Capitolo 6A La natura degli acidi e delle basi → **Capitolo 6B** La scala del pH

Quando individuano caratteristiche simili nelle reazioni di certe sostanze, i chimici cercano di definire una classe di composti che corrisponda a tale comportamento comune. Così poi, quando una sostanza risulta appartenere a quella classe, essi sono in grado di prevedere buona parte del suo comportamento. Classificazioni di questo tipo spianano la strada alla comprensione e riducono la necessità di memorizzare le proprietà delle singole sostanze. Le reazioni delle sostanze che definiamo «acidi» e «basi» offrono un'illustrazione eccellente di questo approccio. L'andamento comune di queste reazioni fu inizialmente riconosciuto studiando le soluzioni acquose, il che condusse alle «definizioni di Arrhenius» di acidi e basi (*Fondamenti* J). Tuttavia i chimici si resero conto che le reazioni tra acidi e basi avvengono anche in soluzioni non acquose e perfino in assenza di solventi, e quindi capirono che dovevano formulare definizioni più generali, al posto di quelle originali.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Gli acidi e le basi costituiscono un tema centrale della chimica e rivestono un ruolo fondamentale in tutte le sue applicazioni, tra cui quelle in biologia, nell'industria e nell'ambiente.

Che cosa dobbiamo già sapere? Deve essere noto il concetto di acido e di base, già introdotto in *Fondamenti* J, e dovete essere in grado di scrivere e interpretare una costante di equilibrio per una data reazione (Capitolo 5G). Dovete inoltre avere dimestichezza con il concetto di legame covalente coordinato (Capitolo 2C).

6A.1 Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry

Nel 1923 il chimico danese Johannes Brønsted propose le seguenti definizioni:

- un **acido** è un donatore di protoni;
- una **base** è un accettore di protoni.

In queste definizioni per *protone* si intende lo ione idrogeno, H^+. Un acido è dunque una specie che contiene un **atomo di idrogeno acido**, cioè un atomo di idrogeno che può essere trasferito nella forma del proprio nucleo, un protone, a un'altra specie agente come base. Le stesse definizioni furono proposte, in modo del tutto indipendente, dal chimico inglese Thomas Lowry, e la teoria che si basa su di esse è detta **teoria di Brønsted-Lowry** degli acidi e delle basi. Un donatore di protoni è comunemente detto **acido di Brønsted**, mentre un accettore di protoni è detto **base di Brønsted**. Ogni qual volta in questo Focus utilizzeremo i termini «acido» e «base» lo faremo intendendo un acido di Brønsted e una base di Brønsted.

Una sostanza può *agire* da acido solo se è presente una base che possa accettarne i protoni acidi. L'acido non si limita a rilasciare il proprio protone: occorre che il protone *si trasferisca* su una base, per contatto diretto. Per esempio, allo stato gassoso una molecola di HCl rimane intatta. Tuttavia, se si discioglie HCl nell'acqua, ciascuna molecola immediatamente trasferisce uno ione H^+ a una molecola di H_2O contigua, che in tale condizione agisce da base (**Figura 6A.1**):

$$\overset{\text{acido}}{\overbrace{HCl(aq)}} + \overset{\text{base}}{\overbrace{H_2O(l)}} \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Questo processo è una **reazione di trasferimento protonico**, una reazione in cui un protone è trasferito da una specie a un'altra. Diciamo che la molecola di HCl si è **deprotonata**. Dato che all'equilibrio quasi tutte le molecole HCl in soluzione hanno ceduto tutti i loro protoni all'acqua, HCl si classifica tra gli «acidi forti». In questo caso, la reazione di trasferimento protonico va praticamente a completamento. Lo ione H_3O^+ si chiama *ione idronio*. In solu-

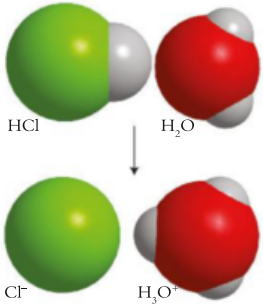


Figura 6A.1 La figura superiore mostra che quando una molecola di HCl si discioglie nell'acqua, si formano legami a idrogeno tra l'atomo H di HCl (l'acido) e l'atomo O di una molecola di acqua adiacente (la base). La figura inferiore mostra il risultato: il nucleo dell'atomo di idrogeno viene strappato alla molecola di HCl e diviene parte di uno ione idronio. Animazione 6A.1



Figura 6A.2 Le stalattiti pendono dal soffitto delle grotte, le stalagmiti crescono dal basso. Entrambe si formano a partire dagli ioni idrogenocarbonato solubili nelle acque freatiche. (Reinhard Dirscherl/ WaterFrame/Getty Images.)

zione esso è fortemente idratato ed è provato che sarebbe più realistico rappresentarlo come $H_9O_4^+$ (o persino come cluster superiori di molecole d'acqua legate al protone). Per semplicità, uno ione idrogeno in acqua è talvolta indicato con $H^+(aq)$, ma occorre ricordare che H^+ non esiste in acqua come tale e che la formula $H_3O^+(aq)$ fornisce una migliore rappresentazione in quanto indica che una base di Brønsted (H_2O) ha accettato un protone.

Un altro esempio di acido è il cianuro di idrogeno, HCN, che nel trasferire il proprio protone all'acqua forma la soluzione nota come acido cianidrico, HCN(aq). In questo caso, però, solo una piccola frazione delle molecole HCN dona il proprio protone, perciò, come descritto in *Fondamenti* J, HCN si classifica in acqua come «acido debole» e la reazione di trasferimento protonico sarà formulata utilizzando le doppie frecce dell'equilibrio:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

Come tutti gli equilibri chimici, anche l'equilibrio tra HCN e la sua forma deprotonata, CN^-, ha carattere dinamico: immagineremo che i protoni vengano incessantemente scambiati tra le molecole di HCN e quelle di H_2O, di modo che sussista una concentrazione costante ma bassa di ioni CN^- e H_3O^+. Anche la reazione di trasferimento protonico che coinvolge un acido forte come HCl in acqua è dinamica, ma in tal caso l'equilibrio è fortemente spostato a favore dei prodotti ed è più opportuno scrivere la sola reazione diretta con la freccia singola.

In *Fondamenti* J abbiamo visto che un acido di Arrhenius è un composto che libera in acqua ioni idronio mentre una base di Arrhenius è un composto che libera in acqua ioni idrossido. La definizione di Brønsted è di carattere più generale in quanto implica anche la possibilità che l'acido sia costituito da uno ione (cosa che la definizione di Arrhenius non contempla). Per esempio, lo ione idrogenocarbonato, HCO_3^-, specie presente nelle acque naturali, può agire da debole donatore di protoni nei confronti di una molecola di H_2O (**Figura 6A.2**):

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Si può riassumere la distinzione tra acidi forti e deboli nel modo seguente:

- **acido forte**: in soluzione quasi tutte le molecole sono deprotonate;
- **acido debole**: in soluzione è deprotonata solo una piccola frazione di molecole o di ioni.

La forza di un acido dipende quindi dal solvente, e un acido forte in acqua può risultare debole in un altro solvente e viceversa (Capitolo 6C). Dato che quasi tutte le reazioni che avvengono negli organismi viventi e la maggior parte di quelle effettuate in laboratorio si svolgono in ambiente acquoso, se non altrimenti specificato, il solvente che utilizzeremo in questo Focus sarà l'acqua.

Una base di Brønsted è un accettore di protoni, il che implica nella maggior parte dei casi che essa possieda una coppia solitaria di elettroni ai quali possa fissarsi il protone. Lo ione ossido O^{2-}, per esempio, è una base di Brønsted. Quando si discioglie CaO nell'acqua, il forte campo elettrico del minuscolo ione O^{2-}, di carica elevata, strappa un protone da una molecola di H_2O contigua (**Figura 6A.3**). In questo processo, tra il protone e la coppia elettronica solitaria dello ione ossido si instaura un legame covalente coordinato. Accettando un protone, lo ione ossido è diventato **protonato**. Quasi ogni ione ossido presente accetta un protone dall'acqua, per cui O^{2-} costituisce un esempio di «base forte» in acqua, cioè di specie che si protona completamente. La reazione seguente va praticamente a completamento:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

Un altro esempio di base di Brønsted è l'ammoniaca. Quando si discioglie nell'acqua una molecola di NH_3, la coppia elettronica solitaria dell'atomo N accetta un protone da H_2O:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Il fatto che la molecola di NH_3 sia elettricamente neutra implica che il suo potere attrattore nei confronti del protone sia molto meno elevato di quello esercitato dallo ione ossido, e la conseguenza è che solo una piccola frazione delle

O In un legame covalente coordinato entrambi gli elettroni di legame provengono dallo stesso atomo (Capitolo 2C).

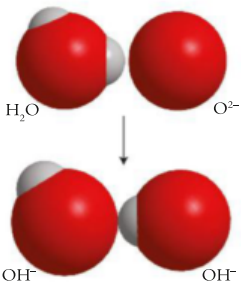


Figura 6A.3 Quando uno ione ossido è presente nell'acqua, esso esercita un'attrazione così forte sul nucleo di un atomo di idrogeno di una molecola di acqua contigua da strappare a questa uno ione idrogeno sotto forma di protone. Di conseguenza lo ione ossido dà luogo a due ioni ossidrile.

molecole NH_3 si trasforma in ioni ammonio NH_4^+ (**Figura 6A.4**). L'ammoniaca, pertanto, è un esempio di «base debole», come del resto lo sono in acqua tutte le ammine, composti organici derivati dall'ammoniaca, per esempio la metilammina, CH_3NH_2. Dato il carattere dinamico dell'equilibrio di trasferimento protonico che si stabilisce nella soluzione acquosa dell'ammoniaca, a livello molecolare possiamo immaginare che i protoni vengano incessantemente scambiati tra le molecole di NH_3 e di H_2O, in modo da fornire una concentrazione costante ma bassa di ioni NH_4^+ e OH^-. Anche il trasferimento protonico che coinvolge la base forte O^{2-} è dinamico, ma l'equilibrio è spostato così tanto a favore dei prodotti che, per un acido forte, possiamo rappresentarlo con la sola reazione diretta scritta con la freccia singola.

Possiamo così riassumere la distinzione tra basi deboli e forti:

- **base forte**: in soluzione quasi tutte le molecole o ioni sono protonati;
- **base debole:** in soluzione è protonata solo una piccola frazione delle molecole o degli ioni.

Come nel caso degli acidi, la forza della base dipende dal solvente; una base che si dimostra forte in acqua può manifestarsi debole in un solvente diverso o viceversa. Alcune specie che manifestano un comportamento basico forte in soluzione acquosa sono riportate nella Tabella J.1 (nei *Fondamenti*).

È utile sapere che... gli ossidi e gli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino terrosi non sono basi di Brønsted: le basi sono in realtà gli *ioni* ossido e idrossido in essi presenti (i cationi sono semplici ioni spettatori); tuttavia, per comodità, i chimici si riferiscono spesso a questi composti come se fossero basi in quanto tali.

I prodotti del trasferimento protonico in soluzione acquosa possono anch'essi reagire con l'acqua donando o acquistando un protone e quindi possono essi stessi essere classificati come acidi o basi. Per esempio, lo ione CN^- prodotto dalla cessione di un protone da parte di HCN può a sua volta accettare dall'acqua un protone e riformare HCN. Secondo la definizione di Brønsted, quindi, CN^- è una base, e si chiama «base coniugata» di HCN. In generale la **base coniugata** è la specie che rimane quando un acido cede un protone:

$$\text{acido} \xrightarrow{\text{cede un } H^+} \text{base coniugata}$$

Poiché il trasferimento di un protone allo ione cianuro fornisce l'acido HCN, quest'ultimo va considerato «acido coniugato» della base CN^-. In generale un **acido coniugato** è la specie che si forma quando una base accetta un protone:

$$\text{base} \xrightarrow{\text{accetta un } H^+} \text{acido coniugato}$$

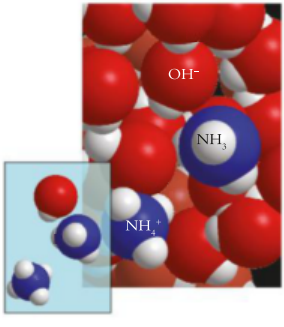


Figura 6A.4 In questa rappresentazione molecolare della struttura di una soluzione di ammoniaca in acqua all'equilibrio, si vedono le molecole NH_3 tuttora presenti come tali, perché solo una piccola percentuale è stata protonata mediante assunzione di ioni idrogeno dall'acqua. In una soluzione tipica risulta protonata solo circa 1 molecola di ammoniaca su 100. L'inserto in basso riporta solo le specie che costituiscono il soluto.
Animazione 6A.4

ESEMPIO 6A.1 **Scrivere la formula degli acidi coniugati e delle basi coniugate**

Supponete di dover prevedere i prodotti di una certa reazione tra un acido e una base. A tale scopo, dovete essere in grado di scrivere le formule della base coniugata e dell'acido coniugato che si formano. Scrivete la formula (a) della base coniugata di HCO_3^- e (b) dell'acido coniugato di O^{2-}.

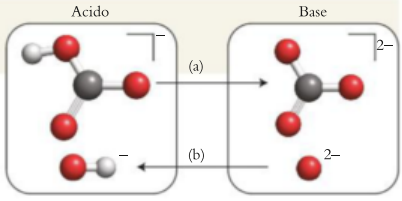
STRATEGIA Si rimuove uno ione H^+ per formare una base coniugata e si aggiunge uno ione H^+ per formare un acido coniugato.

RISOLUZIONE

La formula della base coniugata di un acido contiene un H^+ in meno rispetto all'acido; l'acido coniugato di una base contiene un H^+ in più rispetto alla base.

(a) La base coniugata di HCO_3^- è CO_3^{2-};

(b) l'acido coniugato di O^{2-} è OH^-.



Autoesame 6A.1A Qual è (a) l'acido coniugato di OH^-; (b) la base coniugata di HPO_4^{2-}?
[*Risposta*: (a) H_2O; (b) PO_4^{3-}]

Autoesame 6A.1B Qual è (a) l'acido coniugato di H_2O; (b) la base coniugata di NH_3?

Esercizi correlati 6A.1-6A.6

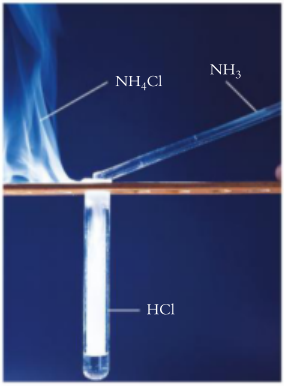


Figura 6A.5 La polvere bianca è cloruro di ammonio formatosi a partire dall'ammoniaca gassosa proveniente dal tubicino inclinato e dal cloruro di idrogeno gassoso sprigionato da una soluzione concentrata di acido cloridrico nella provetta. (Andrew Lambert Photography/Science Source.)

La definizioni di Brønsted di acido e base valgono anche per specie considerate in solventi non acquosi e perfino per le reazioni in fase gassosa. Per esempio, aggiungendo acido acetico puro all'ammoniaca liquida, ha luogo il trasferimento dei protoni e si perviene al seguente equilibrio:

$$CH_3COOH(am) + NH_3(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(am) + NH_4^+(am)$$

(La notazione «am» indica una specie disciolta in ammoniaca liquida.) Un esempio di trasferimento protonico allo stato gassoso è la reazione tra cloruro di idrogeno e ammoniaca gassosi. Ne deriva la polvere fine di cloruro di ammonio, che si vede spesso ricoprire le superfici nei laboratori chimici (**Figura 6A.5**):

$$HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Un acido di Brønsted è un donatore di protoni, una base di Brønsted è un accettore di protoni. La base coniugata di un acido è la base che si forma quando l'acido cede un protone. L'acido coniugato di una base è l'acido che si forma quando la base accetta un protone. In soluzione un acido forte è completamente deprotonato, un acido debole è deprotonato solo in parte. In soluzione una base forte è completamente protonata, una base debole è protonata solo in parte.

6A.2 Gli acidi e le basi di Lewis

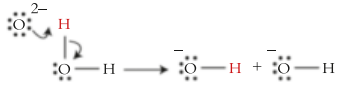
La teoria di Brønsted-Lowry è incentrata sul trasferimento di un protone da una specie a un'altra, ma il concetto di acidi e di basi è in effetti assai più ampio. Molte altre sostanze si possono classificare come acidi o basi assumendo le definizioni elaborate dal chimico americano G. N. Lewis.

- Un **acido di Lewis** è un accettore di coppie elettroniche.
- Una **base di Lewis** è un donatore di coppie elettroniche.

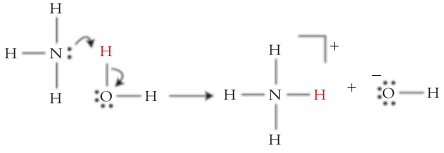
Quando una base di Lewis offre una coppia di elettroni a un acido di Lewis, le due specie danno vita a un legame covalente coordinato, nel quale, pertanto, entrambi gli elettroni provengono da un solo atomo. Il protone (H^+) è di per sé un accettore di elettroni e, di conseguenza, un acido di Lewis, in quanto può fissarsi alla coppia di elettroni di una base di Lewis (o «accettarla»). In altre parole un acido di Brønsted è una specie che *fornisce* un particolare acido di Lewis: il protone.

La teoria di Lewis è più generale della teoria di Brønsted-Lowry. Per esempio, gli atomi e gli ioni metallici, pur non essendo acidi di Brønsted, possono agire da acidi di Lewis, come avviene nella formazione di $Ni(CO)_4$ a partire dagli atomi di nichel (l'acido di Lewis) e dal monossido di carbonio (la base di Lewis). Analogamente una base di Brønsted è un tipo particolare di base di Lewis, una specie che può utilizzare una coppia solitaria per formare con il protone un legame covalente coordinato. Per esempio, lo ione ossido è una base di Lewis, ca-

pace di formare un legame covalente coordinato con il protone, acido di Lewis, mettendo a disposizione entrambi gli elettroni necessari:

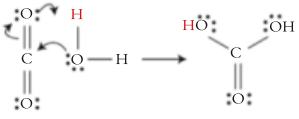


Le frecce ricurve mostrano la direzione nella quale si ritiene che si muovano gli elettroni; le H in rosso indicano il protone trasferito. Similmente, quando la base di Lewis ammoniaca, NH_3, si discioglie nell'acqua, alcune molecole accettano un protone dalle molecole di acqua:



Un aspetto importante da sottolineare è che le entità classificate come acidi e basi sono differenti in ciascuna teoria. Secondo la teoria di Lewis il protone è un acido; secondo la teoria di Brønsted un acido è una specie che *libera* il protone. Sia nella teoria di Lewis sia in quella di Brønsted, la specie che accetta un protone è una base; secondo la teoria di Arrhenius, il composto che *fornisce* l'accettore di protoni è una base (**Figura 6A.6**).

Molti ossidi non metallici sono acidi di Lewis che reagiscono con l'acqua fornendo acidi di Brønsted. Consideriamo la reazione di CO_2 con l'acqua:



In questa reazione l'atomo C di CO_2, acido di Lewis, accetta una coppia di elettroni dall'atomo O della molecola di acqua, base di Lewis, e un protone migra da un atomo di ossigeno di H_2O a un atomo di ossigeno di CO_2. Il prodotto è una molecola H_2CO_3, acido di Brønsted.

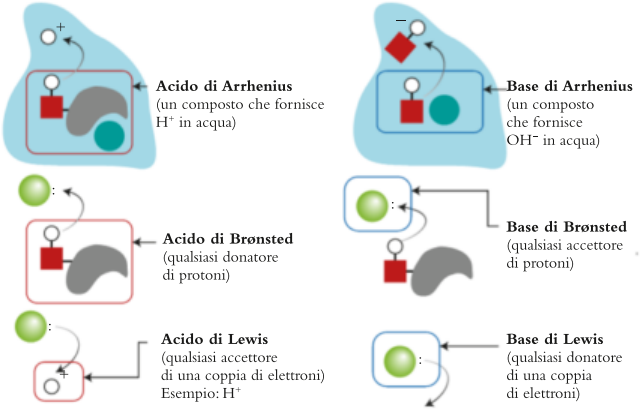


Figura 6A.6 La colonna a sinistra illustra l'azione degli acidi (le specie all'interno dei rettangoli arrotondati di colore rosso) secondo le accezioni di Arrhenius, Brønsted e Lewis. La colonna di destra mostra l'azione delle corrispondenti basi (le specie nei rettangoli arrotondati di colore blu). In ogni caso, i cerchietti in bianco rappresentano gli ioni idrogeno. Il cerchio verde scuro rappresenta il controione e la sagoma grigia altri atomi. La definizione di Arrhenius comprende qualsiasi controione, mentre quella di Brønsted può applicarsi sia a un composto, sia a uno ione. Solo la definizione di Arrhenius richiede la presenza di acqua (lo sfondo in azzurro).

Autoesame 6A.2A (a) Identificate gli acidi e le basi di Brønsted tra i reagenti e i prodotti dell'equilibrio di trasferimento protonico $HNO_2(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$. (b) Quali specie (non necessariamente rappresentate esplicitamente) sono acidi di Lewis e quali basi di Lewis?

[*Risposta*: (a) Acidi di Brønsted, HNO_2 e $H_2PO_4^-$; basi di Brønsted, HPO_4^{2-} e NO_2^-; (b) acido di Lewis, H^+; basi di Lewis, HPO_4^{2-} e NO_2^-]

Autoesame 6A.2B (a) Identificate gli acidi e le basi di Brønsted tra i reagenti e i prodotti dell'equilibrio di trasferimento protonico $HCO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + NH_3(aq)$. (b) Quali specie (non necessariamente rappresentate esplicitamente) sono acidi di Lewis e quali basi di Lewis?

Poiché il trasferimento di protoni è un processo di fondamentale importanza in chimica, nella maggior parte dei capitoli di questo Focus ci baseremo sulle definizioni di Brønsted. Tuttavia, le definizioni di Lewis sono cruciali nella trattazione della chimica degli ioni dei metalli del blocco *d*, che esamineremo nei Capitoli 9C e 9D.

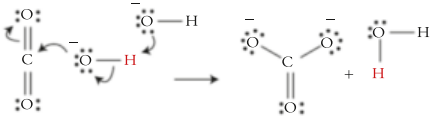
Un acido di Lewis è un accettore di coppie elettroniche; una base di Lewis è un donatore di coppie elettroniche. Il protone è un acido di Lewis che si fissa su una coppia di elettroni messa a disposizione da una base di Lewis.

6A.3 Ossidi acidi, basici e anfoteri

Un **ossido acido** è un ossido che reagisce con l'acqua dando origine a un acido di Brønsted: un esempio è dato da CO_2 che forma H_2CO_3. Gli ossidi acidi sono composti *molecolari*, per esempio CO_2, che si comportano da acidi di Lewis. Il diossido di carbonio, per esempio, reagisce con OH^- presente in soluzione acquosa di idrossido di sodio:

$$2\,NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Si può intravedere la complessità di questa reazione apparentemente semplice notando che essa coinvolge l'attacco di CO_2 sullo ione OH^- che agisce da base di Lewis e il trasferimento protonico a un altro ione OH^- che agisce da base di Brønsted (i processi che di seguito sono illustrati insieme, di fatto non avvengono in un unico stadio):



L'incrostazione bianca che si vede spesso sulle perle di idrossido di sodio è una miscela di carbonato di sodio formatosi in questa maniera e di idrogenocarbonato di sodio formatosi con una reazione analoga:

$$NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow NaHCO_3(aq)$$

Un **ossido basico** è un ossido che reagisce con acqua per formare una soluzione di ioni idrossido come nella reazione:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

Gli ossidi basici sono composti *ionici* che reagiscono con gli acidi per formare un sale e acqua. Per esempio, l'ossido di magnesio, un ossido basico, reagisce con acido cloridrico secondo la reazione:

$$MgO(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

In questa reazione la base O^{2-} accetta due protoni dagli ioni idronio presenti nella soluzione dell'acido cloridrico.



Figura 6A.7 Gli elementi situati sulla diagonale dei metalloidi o nelle sue vicinanze formano di norma ossidi anfoteri (indicati dalle scritte in rosso).

Di norma i metalli danno origine a ossidi basici e i non metalli a ossidi acidi, ma che dire degli elementi che si situano lungo il confine diagonale tra metalli e non metalli nella tavola periodica? Lungo tale frontiera, dal berillio al polonio, il carattere metallico sfuma in quello non metallico, e gli ossidi di tali elementi hanno insieme carattere acido e basico (**Figura 6A.7**). Le sostanze che tendono a reagire sia con gli acidi sia con le basi sono dette **anfotere**. Per esempio, l'ossido di alluminio, Al_2O_3, è anfotero. Esso reagisce con gli acidi:

$$Al_2O_3(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2O(l)$$

ma anche con le basi:

$$2\ NaOH(aq) + Al_2O_3(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na[Al(OH)_4](aq)$$

Il prodotto della seconda reazione è l'alluminato di sodio, che contiene appunto l'anione alluminato, $Al(OH)_4^-$. La Figura 6A.7 riporta altri elementi dei gruppi principali che formano ossidi anfoteri. Il carattere acido, anfotero o basico degli ossidi dei metalli del blocco *d* dipende dal loro stato di ossidazione (**Figura 6A.8**; vedi anche Capitolo 9A).

I metalli formano ossidi basici, i non metalli formano ossidi acidi; gli elementi della diagonale che va dal berillio al polonio, oltre a molti metalli del blocco *d*, formano ossidi anfoteri.

In una formula chimica le parentesi quadre indicano che la specie tra parentesi è uno ione complesso, per esempio $[Al(OH)_4]^-$ (vedi Capitolo 9C). Non si confondano queste parentesi con la notazione che indica la concentrazione molare.

Il prefisso «anfi-» (o anfo-) deriva dalla parola greca che significa entrambi.

6A.4 Lo scambio di protoni tra molecole di acqua

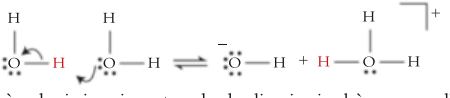
Un'implicazione importante della definizione di Brønsted degli acidi e delle basi è che una stessa sostanza può agire sia da acido sia da base. Abbiamo visto, per esempio, che una molecola di acqua accetta un protone da una molecola di acido (come HCl o HCN) formando lo ione H_3O^+, e questo vuol dire che essa costituisce una base. Ma una molecola di acqua può anche cedere un protone a una base (per esempio O^{2-} o NH_3) e dar luogo allo ione OH^-, per cui si comporta da acido. Diremo perciò che l'acqua è **anfiprotica**, cioè capace di agire sia da donatore sia da accettore di protoni.

È utile sapere che... occorre fare attenzione alla distinzione tra *anfotero* e *anfiprotico*: l'alluminio metallico è anfotero (reagisce sia con gli acidi sia con le basi), ma non ha atomi di idrogeno da donare come protoni e quindi non è anfiprotico.

Il trasferimento di protoni da una molecola all'altra d'acqua può avvenire anche nell'acqua pura, con una molecola che agisce da donatore di protoni e una molecola contigua che funge da base:

$$\overbrace{H_2O(l)}^{\text{base}} + \overbrace{H_2O(l)}^{\text{acido}} \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \textbf{(A)}$$

Nel dettaglio, la reazione diretta è la seguente (le frecce ricurve nere mostrano la migrazione degli elettroni, mentre lo ione idrogeno trasferito è indicato in rosso):



La reazione è velocissima in entrambe le direzioni ed è sempre all'equilibrio sia nell'acqua in quanto tale sia nelle soluzioni acquose. In qualsiasi bicchiere di acqua i protoni derivanti dagli atomi di idrogeno dell'acqua migrano incessantemente da una molecola all'altra. Questo genere di reazione, nella quale una

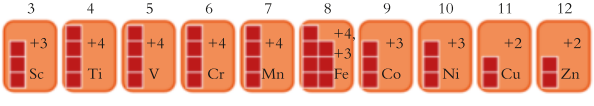


Figura 6A.8 Alcuni elementi del blocco *d* danno origine a ossidi anfoteri, particolarmente negli stati di ossidazione intermedi del loro intervallo tipico (come mostrato qui per alcuni elementi del quarto periodo). Ciascuna pila di quadratini rappresenta uno stato di ossidazione.

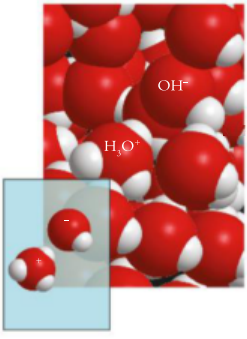


Figura 6A.9 Per effetto dell'autoprotolisi l'acqua pura contiene ioni idronio e ioni ossidrile, così come molecole di acqua. La concentrazione di ioni risultante dall'autoprotolisi non supera 10^{-7} mol·L^{-1}, perciò risulta ionizzata solo 1 molecola su 200 milioni. L'inserto in basso riporta solo gli ioni.
Animazione 6A.9

O Comunemente K_w è detta anche *costante di autoionizzazione* e qualche volta anche *costante del prodotto ionico* dell'acqua.

molecola trasferisce un protone a un'altra della stessa specie, si chiama **autoprotolisi** (Figura 6A.9).

La costante di equilibrio della reazione A è

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$$

Nelle soluzioni diluite (le sole delle quali ci occupiamo in questo Focus) il solvente, l'acqua, è quasi del tutto puro, e la sua attività si può considerare pari a 1. L'espressione risultante è detta **costante di autoprotolisi** dell'acqua e si indica con K_w:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \qquad \textbf{(1a)}$$

Come abbiamo visto nel Capitolo 5G, l'attività del soluto J in soluzione diluita è approssimativamente uguale alla molarità relativa alla molarità standard, $[J]/c^\circ$, essendo $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}, perciò la forma pratica di tale espressione sarà:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad \textbf{(1b)}$$

il cui aspetto è stato semplificato, come nel Focus 5, sostituendo $[J]/c^\circ$ con [J], valore della molarità in moli per litro escluse le unità di misura.

Le concentrazioni molari di H_3O^+ e di OH^- in acqua pura sono le stesse (il liquido è nel complesso elettricamente neutro) e, a 25 °C, valgono $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, per cui

$$K_w = (1{,}0 \times 10^{-7}) \times (1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

In acqua pura le concentrazioni di H_3O^+ e di OH^- sono bassissime, e questo spiega perché l'acqua pura sia un conduttore dell'elettricità tanto scadente. Se vogliamo sforzarci di immaginare l'entità minima dell'autoprotolisi, immaginiamo che ogni lettera di questo libro di testo rappresenti una molecola di acqua; sarebbe necessario prendere in considerazione almeno 50 volumi per trovare una molecola di acqua ionizzata.

Riflessione La reazione di autoprotolisi è endotermica; vi aspettate che K_w aumenti o diminuisca con l'aumentare della temperatura?

È importante ricordare che K_w non è differente dalle altre costanti di equilibrio discusse nel Focus 5. *Dato che K_w è una costante di equilibrio, il prodotto delle concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- in qualsiasi soluzione acquosa è sempre uguale a K_w.* Si può aumentare la concentrazione degli ioni H_3O^+ aggiungendo un acido, ma la concentrazione degli ioni OH^- risponderà immediatamente diminuendo, così da conservare il valore di K_w. In alternativa si potrà aumentare la concentrazione degli ioni OH^- aggiungendo una base, ma corrispondentemente si vedrà diminuire la concentrazione degli ioni H_3O^+. L'equilibrio di autoprotolisi collega le concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- alla maniera di un'altalena: se una di esse si eleva, l'altra deve abbassarsi (Figura 6A.10).

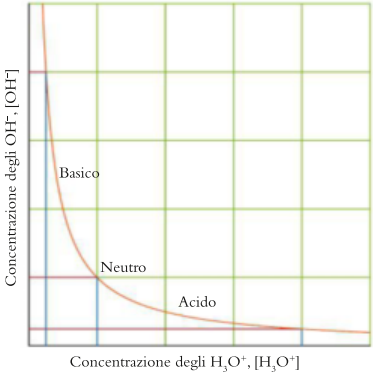


Figura 6A.10 Nell'acqua il prodotto delle concentrazioni degli ioni idronio e ossidrile è una costante. Se aumenta la concentrazione di una specie, la concentrazione dell'altra deve corrispondentemente diminuire per mantenere costante il prodotto.
Animazione 6A.10

ESEMPIO 6A.2 **Il calcolo della concentrazione degli ioni in una soluzione di un idrossido metallico**

L'idrossido di bario è una base e viene talvolta utilizzato per la titolazione degli acidi. Quando lo si usa, è necessario conoscere l'effettiva concentrazione di ioni idrossido in soluzione. Qual è la molarità di H_3O^+ e di OH^- in $Ba(OH)_2(aq)$ 0,0030 M a 25 °C?

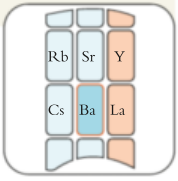
PREVISIONE Poiché il composto fornisce ioni OH^-, questi ultimi saranno presenti in concentrazione prevalente, cionondimeno dovrà essere presente una minuscola concentrazione di ioni H_3O^+ per mantenere inalterato il valore di K_w.

STRATEGIA In soluzione acquosa, la maggior parte degli idrossidi dei gruppi 1 e 2 si può trattare come completamente dissociata in ioni. Dalla formula chimica si deduce la quantità di ioni OH^- che fornisce ogni unità formula e si calcola la concentrazione di questi ioni in soluzione. Per trovare la concentrazione degli ioni H_3O^+ si applicherà la costante di autoprotolisi dell'acqua, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

RISOLUZIONE

Si stabilisce se il composto è completamente o parzialmente dissociato in soluzione acquosa.

Poiché il bario è un metallo alcalino-terroso, $Ba(OH)_2$ si dissocia quasi completamente in acqua per formare gli ioni Ba^{2+} e OH^-.



Si trova il rapporto molare degli ioni idrossido rispetto all'idrossido di bario.

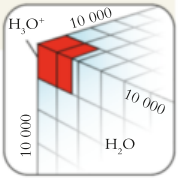
$$Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq);\quad 1\ mol\ Ba(OH)_2 \triangleq 2\ mol\ OH^-$$

Si calcola la concentrazione degli ioni idrossido a partire dalla concentrazione del soluto (le unità di misura sono esplicitate).

$$[OH^-] = 2 \times 0{,}0030\ mol{\cdot}L^{-1} = 0{,}0060\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Si trova la concentrazione degli ioni H_3O^+ applicando $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ nella forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0060} = 1{,}7 \times 10^{-12}$$



CONCLUSIONE La concentrazione degli ioni H_3O^+ è uguale a 1,7 pmol·L^{-1} (1 pmol = 10^{-12} mol), molto piccola come previsto, ma non nulla.

Autoesame 6A.3A Calcolate la concentrazione di (a) H_3O^+ e (b) OH^- a 25 °C in HI(aq) $6{,}0 \times 10^{-5}$ M.
[*Risposta*: (a) 60 μmol·L^{-1}; (b) 0,17 nmol·L^{-1}]

Autoesame 6A.3B Calcolate la concentrazione di (a) H_3O^+ e (b) OH^- a 25 °C in NaOH(aq) $2{,}2 \times 10^{-3}$ M.

Esercizi correlati 6A.19, 6A.20, 6A.23, 6A.24

In soluzione acquosa le concentrazioni di H_3O^+ e di OH^- sono correlate dall'equilibrio di autoprotolisi; se si aumenta una delle concentrazioni, l'altra deve diminuire per mantenere inalterato il valore di K_w.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato due definizioni di acidi e basi: la definizione di Lewis è più generale, ma la definizione di Brønsted-Lowry è più utile quando si trattano le soluzioni acquose. Gli acidi e le basi forti sono quasi completamente deprotonati o protonati, rispettivamente, mentre gli acidi e le basi deboli non lo sono. Avete visto in che modo gli acidi e le basi formano coppie coniugate e avete incontrato i concetti di autoprotolisi e di anfoterismo. Ora sapete che in acqua le concentrazioni degli ioni idronio e idrossido sono sempre tali da soddisfare la costante di autoprotolisi.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Identificare le coppie coniugate acido-base (Esempio 6A.1).
- ☐ **2.** Riconoscere le reazioni acido-base secondo Lewis (Paragrafo 6A.2).
- ☐ **3.** Usare la costante di autoprotolisi dell'acqua, K_w, per correlare le concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- nelle soluzioni acquose di acidi e basi (Esempio 6A.2).

CAPITOLO 6A Esercizi

6A.1 Scrivete le formule degli acidi coniugati di (a) CH_3NH_2, metilammina; (b) NH_2NH_2, idrazina; (c) HCO_3^-; nonché delle basi coniugate di (d) HCO_3^-; (e) C_6H_5OH, fenolo; (f) CH_3COOH.

6A.2 Scrivete le formule degli acidi coniugati di (a) $C_2O_4^{2-}$, ione ossalato; (b) $C_6H_5NH_2$, anilina; (c), NH_2OH, ossidrilammina; nonché delle basi coniugate di (d) H_2O_2, perossido di idrogeno; (e) HNO_2; (f) $HCrO_4^-$.

6A.3 Scrivete le equazioni chimiche per gli equilibri di trasferimento protonico relativi ai seguenti acidi in soluzione acquosa e indicate le coppie coniugate acido-base in ognuno di essi: (a) H_2SO_4; (b) $C_6H_5NH_3^+$, ione anilinio; (c) $H_2PO_4^-$; (d) HCOOH, acido formico; (e) $NH_2NH_3^+$, ione idrazinio.

6A.4 Formulate gli equilibri di trasferimento protonico relativi alle seguenti basi in soluzione acquosa e indicate le coppie coniugate acido-base in ognuno di essi: (a) CN^-; (b) NH_2NH_2, idrazina; (c) CO_3^{2-}; (d) HPO_4^{2-}; (e) $CO(NH_2)_2$, urea.

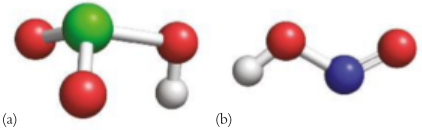
6A.5 Individuate (a) l'acido e la base di Brønsted nella reazione seguente, e (b) la base coniugata e l'acido coniugato che si formano:

$$HNO_3(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \longrightarrow NO_3^-(aq) + H_2PO_4^-(aq).$$

6A.6 Individuate (a) l'acido e la base di Brønsted nella reazione seguente, e (b) la base coniugata e l'acido coniugato che si formano:

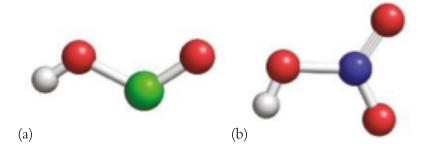
$$HSO_3^-(aq) + CH_3NH_3^+(aq) \longrightarrow H_2SO_3(aq) + CH_3NH_2(aq).$$

6A.7 Qui sotto sono riportati i modelli molecolari di due ossiacidi. Scrivete il nome di ciascun acido e disegnate i modelli delle rispettive basi coniugate. (Rosso = O, grigio chiaro = H, verde = Cl e blu = N.)



(a) (b)

6A.8 Qui sotto sono riportati i modelli molecolari di due ossiacidi. Scrivete il nome di ciascun acido e disegnate i modelli delle rispettive basi coniugate. (Rosso = O, grigio chiaro = H, verde = Cl e blu = N.)



(a) (b)

6A.9 Quali tra le seguenti sono classificabili come reazioni che coinvolgono acidi e basi di Brønsted? Per le reazioni che rientrano in tale classe, identificate l'acido e la base. (*Suggerimento*: è bene scrivere le equazioni ioniche nette.)

(a) $NH_4I(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + H_3O^+(aq) + I^-(aq)$

(b) $NH_4I(s) \xrightarrow{\Delta} NH_3(g) + HI(g)$

(c) $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow CH_3CONH_2(aq) + H_2O(l)$

(d) $NH_4I(am) + KNH_2(am) \longrightarrow KI(am) + 2\ NH_3(l)$

(Nota: «am» indica che il solvente è l'ammoniaca.)

6A.10 Quali tra le seguenti sono classificabili come reazioni che coinvolgono acidi e basi di Brønsted? Per le reazioni che rientrano in tale classe, identificate l'acido e la base. (*Suggerimento*: è bene scrivere le equazioni ioniche nette.)

(a) $KOH(aq) + CH_3I(aq) \longrightarrow CH_3OH(aq) + KI(aq)$

(b) $AgNO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$

(c) $2\ NaHCO_3(am) + 2\ NH_3(l) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + (NH_4)_2CO_3(am)$

(Nota: «am» indica che il solvente è l'ammoniaca.)

(d) $H_2S(aq) + Na_2S(s) \longrightarrow 2\ NaHS(aq)$

6A.11 Scrivete le equazioni chimiche per i due equilibri di trasferimento protonico che mettano in evidenza il carattere anfiprotico di (a) HCO_3^-; (b) HPO_4^{2-}. Indicate in ciascun equilibrio la coppia coniugata acido-base.

6A.12 Scrivete le equazioni chimiche per i due equilibri di trasferimento protonico che mettano in evidenza il carattere anfiprotico di (a) $H_2PO_3^-$; (b) NH_3. Indicate in ciascun equilibrio la coppia coniugata acido-base.

6A.13 Disegnate le strutture di Lewis delle specie seguenti e identificate ciascuna di esse come acido o base di Lewis: (a) NH_3; (b) BF_3; (c) Ag^+; (d) F^-; (c) H^-.

6A.14 Disegnate le strutture di Lewis delle specie seguenti e identificate ciascuna di esse come acido o base di Lewis: (a) SO_2; (b) I^-; (c) CH_3S^- (l'atomo centrale è C); (d) NH_2^-; (e) NO_2.

6A.15 Per ciascuna delle seguenti reazioni acido-base di Lewis, scrivete la struttura di Lewis per ogni reagente, identificate l'acido e la base di Lewis e quindi scrivete la struttura di Lewis del prodotto (un complesso):

$PF_5 + F^- \longrightarrow$

$Cl^- + SO_2 \longrightarrow$

6A.16 Per ciascuna delle seguenti reazioni acido-base di Lewis, scrivete la struttura di Lewis per ogni reagente, identificate l'acido e la base di Lewis e quindi scrivete la struttura di Lewis del prodotto (un complesso):

$F^- + BrF_3 \longrightarrow$

$FeCl_3 + Cl^- \longrightarrow$

6A.17 Stabilite se gli ossidi seguenti hanno carattere acido, basico o anfotero: (a) BaO; (b) SO_3; (c) As_2O_3; (d) Bi_2O_3.

6A.18 Dite se gli ossidi seguenti hanno carattere acido, basico o anfotero: (a) SO_2; (b) CaO; (c) P_4O_{10}; (d) TeO_2.

6A.19 Calcolate la molarità di OH^- nelle soluzioni aventi le seguenti concentrazioni di H_3O^+: (a) 0,020 mol·L^{-1}; (b) $1,0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (c) 3,1 mol·L^{-1}.

6A.20 Calcolate la molarità di H_3O^+ nelle soluzioni aventi le seguenti concentrazioni di OH^-: (a) 0,0021 mol·L^{-1}; (b) $3,4 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; (c) 7,60 mmol·L^{-1}.

6A.21 Alla temperatura corporea (37 °C) il valore di K_w dell'acqua è $2,1 \times 10^{-14}$. (a) Qual è la molarità degli ioni H_3O^+ a 37 °C? (b) Qual è la molarità di OH^- nell'acqua neutra a 37 °C?

6A.22 Al punto di congelamento dell'acqua la concentrazione degli ioni H_3O^+ è $3,9 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}. Calcolate K_w a 0,0 °C.

6A.23 Calcolate la molarità di $Ba(OH)_2$ (aq) e le molarità di Ba^{2+}, OH^- e H_3O^+ in una soluzione acquosa contenente 0,43 g di $Ba(OH)_2$ in 0,100 L di soluzione.

6A.24 Calcolate la molarità di KNH_2 (aq) e le molarità di K^+, NH_2^-, OH^- e H_3O^+ in una soluzione acquosa contenente 0,40 g di KNH_2 in 0,450 L di soluzione.

CAPITOLO **6B**

La scala del pH

Che cosa sono gli acidi e le basi? | In che modo si riporta l'acidità? | Come si indica la forza di acidi e basi?

Capitolo 6A La natura degli acidi e delle basi → **Capitolo 6B** La scala del pH → **Capitolo 6C** Gli acidi e le basi deboli

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La scala di pH della concentrazione degli ioni idronio è utilizzata in chimica, in biologia, in medicina e in ambito industriale, ed è quindi fondamentale conoscere la sua definizione e il suo significato.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete aver compreso i concetti di acido e di base che sono stati introdotti nel Capitolo 6A e dovete conoscere le proprietà dei logaritmi (Appendice 1D). Inoltre, vi deve essere familiare il significato della costante di autoprotolisi (Capitolo 6A).

O La scala del pH fu introdotta nel 1909 dal chimico danese Søren Sørensen nel corso del suo lavoro sul controllo di qualità della fermentazione della birra. Il logaritmo negativo si usa per far sì che la maggior parte dei valori di pH risulti positiva.

Un inconveniente che si incontra nell'esprimere quantitativamente le concentrazioni degli acidi e delle basi è che la concentrazione degli ioni H_3O^+ può variare di molti ordini di grandezza: in certe soluzioni può superare 1 mol·L^{-1}, in altre non raggiunge 10^{-14} mol·L^{-1}. I chimici aggirano la difficoltà di impiegare una così ampia gamma di valori riportando la concentrazione dello ione idronio come **pH** della soluzione, il logaritmo negativo (in base 10) dell'attività degli ioni idronio:

$$\text{pH} = -\log a_{H_3O^+} \qquad \textbf{(1a)}$$

dove $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]/c^\circ$ (per le soluzioni così diluite da potersi considerare ideali). Come nel Capitolo 5G, semplificheremo tale espressione interpretando $[H_3O^+]$ come la molarità di H_3O^+ in moli per litro, ma con le unità di misura escluse, e scriveremo

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] \qquad \textbf{(1b)}$$

Per esempio, il pH dell'acqua pura, in cui a 25 °C la concentrazione degli ioni H_3O^+ vale $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, è

$$\text{pH} = -\log(1{,}0 \times 10^{-7}) = 7{,}00$$

Riflessione Vi aspettate che il pH dell'acqua pura aumenti o diminuisca con l'aumentare della temperatura?

È utile sapere che... Il numero delle cifre che seguono la virgola nel valore di pH è uguale al numero delle cifre significative che figurano nella molarità corrispondente, perché le cifre che precedono la virgola servono solo a riportare la potenza di 10 espressa nei dati (come in $\log 10^5 = 5$).

6B.1 L'interpretazione del pH

Il segno meno nella definizione del pH implica che, quanto più la molarità di H_3O^+ è elevata, tanto più basso risulta il pH. Per esempio, se la concentrazione di H_3O^+ è 1×10^{-7} mol·L^{-1}, il pH è 7,0, ma se la concentrazione aumenta a 1×10^{-6} mol·L^{-1}, il pH scende a 6,0. Come mostra questo esempio, una variazione di un'unità di pH significa che la concentrazione degli ioni H_3O^+ è variata di un fattore 10. È importante ricordare che, a 25 °C:

- il pH delle soluzioni basiche è maggiore di 7;
- il pH di una soluzione neutra, come l'acqua pura, è 7;
- il pH delle soluzioni acide è minore di 7.

La maggior parte delle soluzioni impiegate in chimica presenta valori di pH compresi tra 0 e 14, ma sono possibili anche valori al di fuori di questo intervallo.

Riflessione Il pH può assumere valori negativi? In caso affermativo, che cosa significano tali valori?

ESEMPIO 6B.1 **Il calcolo del pH a partire dalla concentrazione**

Supponete di lavorare in un laboratorio medico che monitora il recupero dei pazienti in terapia intensiva. Il pH del loro sangue deve essere attentamente sorvegliato, perché deviazioni anche minime dai valori normali possono essere fatali. Qual è il pH (a) del sangue umano, in cui la concentrazione degli ioni H_3O^+ è $4{,}0 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; (b) di HCl(aq) 0,020 M; (c) di KOH(aq) 0,040 M?

PREVISIONE La concentrazione degli ioni H_3O^+ nel sangue è minore rispetto a quella dell'acqua pura, quindi ci si dovrebbe attendere pH > 7; in HCl(aq), un acido, ci si dovrebbe attendere pH < 7, mentre in KOH(aq), una base, pH > 7.

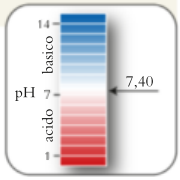
STRATEGIA Il pH si ricava dall'Equazione 1b. Per gli acidi forti la concentrazione di H_3O^+ è uguale alla concentrazione molare dell'acido. Per quanto concerne le basi forti, si troverà dapprima la concentrazione di OH^-, poi si passerà a quella di H_3O^+ applicando $[H_3O^+][OH^-] = K_w$, nella forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

Quali ipotesi dovete fare? Dovete assumere che qualsiasi acido forte (in questo caso, HCl) sia completamente deprotonato in soluzione e qualsiasi composto ionico (in questo caso, KOH) sia completamente dissociato in soluzione.

RISOLUZIONE

(a) Da pH $= -\log [H_3O^+]$,

$$\text{pH} = -\log(4{,}0 \times 10^{-8}) = 7{,}40$$

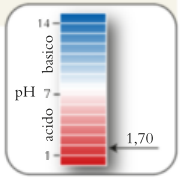


(b) HCl è un acido forte, quindi completamente deprotonato in acqua.

$$[H_3O^+] = [\text{HCl}] = 0{,}020 \text{ mol·L}^{-1}$$

Da pH $= -\log [H_3O^+]$,

$$\text{pH} = -\log 0{,}020 = 1{,}70$$



(c) Poiché si assume che KOH sia completamente dissociato in soluzione, ciascuna unità formula fornisce uno ione OH^-,

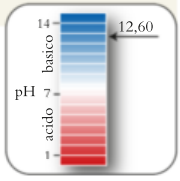
$$[OH^-] = [\text{KOH}] = 0{,}040 \text{ mol·L}^{-1}$$

Si trova $[H_3O^+]$ da $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ espressa nella forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}040} = 2{,}5\ldots \times 10^{-13}$$

Da pH $= -\log [H_3O^+]$,

$$\text{pH} = -\log (2{,}5\ldots \times 10^{-13}) = 12{,}60$$



CONCLUSIONE I valori di pH sono in linea con quelli attesi.

Autoesame 6B.1A Calcolate il pH (a) dell'ammoniaca per uso domestico, la cui concentrazione degli ioni OH^- è circa 3×10^{-3} mol·L^{-1}; (b) di $HClO_4$(aq) $6{,}0 \times 10^{-5}$ M.

[*Risposta*: (a) 11,5; (b) 4,22]

Autoesame 6B.1B Calcolate il pH di NaOH(aq) 0,077 M.

Esercizi correlati 6B.3, 6B.4

In molti piaccametri entrambi gli elettrodi sono integrati in una singola unità. Elettrodi di questo tipo sono detti *elettrodi combinati*.



Figura 6B.1 Il piaccametro è un voltmetro che misura il pH per via elettrochimica. (Charles D. Winters/ Science Source.)

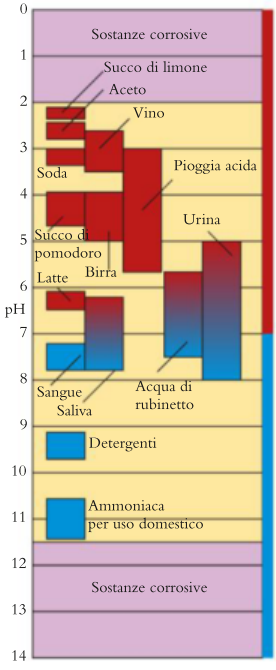


Figura 6B.2 Tipici valori di pH di alcune soluzioni acquose comuni. Le regioni colorate in violetto indicano il campo di pH dei liquidi che si classificano come sostanze corrosive.

Il pH di una soluzione acquosa può essere stimato molto rapidamente con una striscia di *carta all'indicatore universale*, che vira a colori diversi a seconda del pH. Misure più precise si eseguono con il «piaccametro» (Figura 6B.1), strumento costituito da un voltmetro collegato con due elettrodi immersi nella soluzione in esame. La differenza di potenziale elettrico tra gli elettrodi è proporzionale all'attività dello ione idronio (come si vedrà nel Capitolo 6L), per cui, una volta calibrata la scala dello strumento, si può leggere direttamente il pH.

Volendo ricavare dal pH la concentrazione degli ioni H_3O^+ si invertirà il segno del pH e si passerà all'antilogaritmo:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}\ \text{mol·L}^{-1} \qquad (2)$$

ESEMPIO 6B.2 **Il calcolo della concentrazione di ioni idronio a partire dal pH**

A volte si deve convertire il pH nella concentrazione di ioni idronio. Il modo più rapido per trovare la concentrazione di ioni idronio in una soluzione è usare un piaccametro per misurare il pH e poi calcolare $[H_3O^+]$ a partire dal pH. Stabilite la concentrazione in ioni idronio di una soluzione avente pH = 4,83.

PREVISIONE Essendo il pH inferiore a 7, il pH all'acqua pura a 25 °C, la soluzione è certamente acida, e si deve prevedere che la concentrazione degli ioni H_3O^+ sia maggiore di 10^{-7} mol·L^{-1}.

STRATEGIA Per calcolare il valore preciso con l'Equazione 2, prima si cambia il segno del pH e poi se ne ricava l'antilogaritmo.

RISOLUZIONE

Da $[H_3O^+] = 10^{-pH}\ \text{mol·L}^{-1}$

$$[H_3O^+] = 10^{-4,83}\ \text{mol·L}^{-1} = 1,5 \times 10^{-5}\ \text{mol·L}^{-1}$$

CONCLUSIONE Come previsto, la concentrazione è maggiore rispetto a quella dell'acqua pura, di circa 100 volte.

Autoesame 6B.2A Il pH dei succhi gastrici è circa 1,7. Qual è la concentrazione molare degli ioni H_3O^+ nello stomaco?

[*Risposta*: 2×10^{-2} mol·L^{-1}]

Autoesame 6B.2B Il pH del succo pancreatico, che digerisce il cibo emesso dallo stomaco nell'intestino, è circa 8,2. Qual è la concentrazione approssimata degli ioni H_3O^+ nel succo pancreatico?

Esercizi correlati 6B.7, 6B.8

La Figura 6B.2 mostra le misure di pH effettuate su una serie di liquidi e di bevande. Il succo di limone fresco, come si è visto, presenta pH 2,2, corrispondente a una concentrazione di ioni H_3O^+ di 6 mmol·L^{-1} (dove 1 mmol = 10^{-3} mol). La pioggia naturale (non inquinata), la cui acidità è dovuta in larga misura al diossido di carbonio disciolto, presenta tipicamente pH 5,7. Negli Stati Uniti l'Agenzia di protezione dell'ambiente (EPA) definisce le acque di scarico «corrosive» se il loro pH è inferiore o uguale a 2,0 (fortemente acido) o superiore a 11,5 (fortemente basico).

La scala del pH serve a riportare la concentrazione degli ioni H_3O^+: pH = –log $[H_3O^+]$. Un pH >7 indica una soluzione basica, un pH < 7 indica una soluzione acida; le soluzioni neutre presentano pH = 7.

6B.2 Il pOH delle soluzioni

L'impiego dei logaritmi semplifica grandemente molte espressioni quantitative concernenti gli acidi e le basi e consente di tenere meglio a mente le relazioni. La quantità **pX** è una generalizzazione del pH:

$$pX = -\log X \qquad (3)$$

Per esempio, **pOH** si definisce come

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \qquad (\mathbf{4a})$$

che, per le stesse ragioni viste a proposito del pH, si semplifica normalmente in

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \qquad (\mathbf{4b})$$

Il pOH è una notazione utile per riportare la concentrazione degli ioni OH^- in soluzione; per esempio, in acqua pura, dove $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, il pOH è 7,00. Analogamente, per $\mathbf{pK_w}$ si intende

$$\text{p}K_\text{w} = -\log K_\text{w} = -\log (1{,}0 \times 10^{-14}) = 14{,}00 \text{ (a 25 °C)}$$

I valori di pH e di pOH di una soluzione acquosa sono correlati. Per trovare la relazione che li lega, partiamo con l'espressione che rappresenta la costante di autoprotolisi dell'acqua scritta come $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_w$. Prendiamo i logaritmi di entrambi i lati:

$$\log ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = \log K_\text{w}$$

ora usiamo $\log ab = \log a + \log b$ e otteniamo

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log K_\text{w}$$

Se si moltiplicano entrambi i membri per -1 si ha

$$\overbrace{-\log [\text{H}_3\text{O}^+]}^{\text{pH}} + \overbrace{(-\log [\text{OH}^-])}^{\text{pOH}} = \overbrace{-\log K_\text{w}}^{\text{p}K_\text{w}}$$

che equivale a

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_\text{w} \qquad (\mathbf{5a})$$

Dato che a 25 °C $\text{p}K_\text{w} = 14{,}00$, a tale temperatura

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14{,}00 \qquad (\mathbf{5b})$$

Dall'Equazione 5 si vede che il pH e il pOH di una data soluzione hanno valori complementari: se uno di essi aumenta, l'altro diminuisce, di modo che la loro somma si conservi costante (**Figura 6B.3**).

Autoesame 6B.3A A 25 °C il pH dei succhi gastrici è di circa 1,7. Quanto vale il loro pOH?

[*Risposta*: 12,3]

Autoesame 6B.3B A 25 °C il pOH della soluzione di un comune detergente è 9,4. Qual è il pH di questa soluzione?

Il pH e il pOH di una soluzione sono correlati dall'espressione $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_\text{w}$.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la scala del pH è utile per esprimere l'ampia gamma di concentrazioni di ione idronio che si possono trovare nelle soluzioni acquose. Avete visto che in una soluzione acquosa pH e pOH sono correlati alla maniera di un'altalena: se uno sale, l'altro scende.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare il pH di una soluzione da una concentrazione nota di acido o base (Esempio 6B.1).
- ☐ **2.** Trovare la concentrazione molare di ioni idronio da un valore noto di pH (Esempio 6B.2).
- ☐ **3.** Passare dal valore di pH di una soluzione acquosa a quello di pOH, e viceversa (Paragrafo 6B.2).

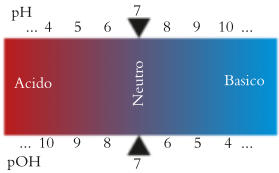


Figura 6B.3 Le cifre riportate nel rettangolo superiore indicano il pH di una serie di soluzioni acquose a 25 °C, quelle riportate nel rettangolo inferiore il pOH corrispondente. Si noti che per ogni soluzione la somma del pH e del pOH vale 14. La maggior parte dei valori di pH e di pOH si colloca nel campo da 0 a 14, ma alcuni possono collocarsi all'esterno di questo campo e perfino risultare negativi.

CAPITOLO 6B Esercizi

6B.1 La concentrazione molare di HCl in acido cloridrico è ridotta al 12% del suo valore iniziale per diluizione. Qual è la differenza di pH tra le due soluzioni?

6B.2 La concentrazione molare di $Ca(OH)_2$ in soluzione acquosa è ridotta al 5,2% del suo valore iniziale per diluizione. Qual è la differenza di pH tra le due soluzioni?

6B.3 Un tecnico di laboratorio distratto vuole preparare 200,0 mL di soluzione di HCl(aq) 0,025 M, ma per errore utilizza un matraccio tarato da 250,0 mL. (a) Quale pH avrebbe avuto la soluzione desiderata? (b) Qual è il pH effettivo della soluzione preparata?

6B.4 Un tecnico di laboratorio distratto prepara 300,0 mL di KOH(aq) 0,0175 M, e ne trasferisce 25,0 mL con una pipetta in un becher che lascia in un luogo caldo per due giorni prima dell'uso. In questo lasso di tempo parte dell'acqua evapora e il volume si riduce a 18,0 mL. (a) Qual era il pH della soluzione appena preparata? (b) Quale sarà il pH effettivo della soluzione dopo l'evaporazione?

6B.5 Calcolate il pH e il pOH di ognuna delle seguenti soluzioni di acido o di base forte: (a) HNO_3(aq) 0,0146 M; (b) HCl(aq) 0,11 M; (c) $Ba(OH)_2$(aq) 0,0092 M; (d) 2,00 mL di KOH(aq) 0,175 M in seguito a diluizione a 0,500 L; (e) 13,6 mg di NaOH disciolti in 0,350 L di soluzione; (f) 75,0 mL di HBr(aq) $3,5 \times 10^{-4}$ M in seguito a diluizione a 0,500 L.

6B.6 Calcolate il pH e il pOH di ognuna delle seguenti soluzioni di acido o di base forte: (a) HI(aq) 0,0356 M; (b) HCl(aq) 0,0725 M; (c) $Ba(OH)_2$(aq) $3,46 \times 10^{-3}$ M; (d) 10,9 mg di KOH disciolti in 10,0 mL di soluzione; (e) 10,0 mL di NaOH(aq) 5,00 M in seguito a diluizione a 2,50 L; (f) 5,0 mL di $HClO_4$(aq) $3,5 \times 10^{-4}$ M in seguito a diluizione a 25,0 mL.

6B.7 Nei laboratori di ricerca di una azienda alimentare si è misurato il pH di una serie di soluzioni; convertite i valori di pH in molarità di ioni H_3O^+: (a) 3,3 (pH del succo d'arancia amara); (b) 6,7 (pH di un campione di saliva); (c) 4,4 (pH della birra); (d) 5,3 (pH di un campione di caffè).

6B.8 Nel laboratorio di un ospedale si è misurato il pH di una serie di soluzioni; convertite i valori di pH in molarità di ioni H_3O^+: (a) 4,8 (pH di un campione di urina); (b) 0,7 (pH di un fluido estratto dallo stomaco); (c) 7,4 (pH del sangue); (d) 8,1 (pH di una secrezione pancreatica esocrina).

6B.9 (a) Completate la tabella sottostante. (b) Ponete le quattro soluzioni in ordine di acidità crescente.

	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
(I)	$1,50\ mol \cdot L^{-1}$			
(II)		$1,50\ mol \cdot L^{-1}$		
(III)			0,75	
(IV)				0,75

6B.10 (a) Completate la tabella sottostante. (b) Ponete le quattro soluzioni in ordine di acidità crescente.

	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
(I)	$0,50\ mol \cdot L^{-1}$			
(II)		$0,50\ mol \cdot L^{-1}$		
(III)			−0,10	
(IV)				−0,10

6B.11 Uno studente ha aggiunto Na_2O solido in un matraccio tarato da 200,0 mL e portato successivamente a volume con acqua ottenendo 200,0 mL di soluzione di NaOH. 5,00 mL di tale soluzione sono stati poi trasferiti in un altro matraccio tarato e diluiti a 500,0 mL. Il pH della soluzione diluita era di 13,25. (a) Qual è la concentrazione degli ioni idrossido (I) nella soluzione diluita, (II) nella soluzione iniziale e (b) qual è la massa di Na_2O introdotta nel primo matraccio?

6B.12 Uno studente ha aggiunto K_2O solido in un matraccio tarato da 500,0 mL e portato successivamente a volume con acqua ottenendo 500,0 mL di soluzione di KOH. 10,0 mL di tale soluzione sono stati poi trasferiti in un altro matraccio tarato e diluiti a 300,0 mL. Il pH della soluzione diluita era di 14,12. (a) Qual è la concentrazione degli ioni idrossido (I) nella soluzione diluita, (II) nella soluzione iniziale e (b) qual è la massa di K_2O introdotta nel primo matraccio?

CAPITOLO **6C**

Gli acidi e le basi deboli

In che modo si riporta l'acidità? | Come si indica la forza di acidi e basi? | Come possiamo prevedere il pH di una soluzione?

Capitolo 6B La scala del pH → **Capitolo 6C** Gli acidi e le basi deboli → **Capitolo 6D** Il pH delle soluzioni acquose

Soluzioni contenenti la stessa concentrazione di acidi diversi possono non presentare lo stesso pH. Per esempio, il pH di $CH_3COOH(aq)$ 0,10 M è prossimo a 3, mentre HCl(aq) 0,10 M ha pH vicino a 1. Se ne deduce che la concentrazione degli ioni H_3O^+ in $CH_3COOH(aq)$ 0,10 M è *minore* rispetto a quella presente in HCl(aq) 0,10 M. Analogamente si trova che la concentrazione di OH^- è minore in $NH_3(aq)$ 0,10 M rispetto a quella presente in NaOH(aq) 0,10 M. La spiegazione va ricercata nella possibilità che in acqua CH_3COOH non sia totalmente deprotonato e NH_3 non sia completamente protonata, ossia l'acido acetico e l'ammoniaca sarebbero, rispettivamente, un acido debole e una base debole. La deprotonazione incompleta di CH_3COOH spiega perché soluzioni di CH_3COOH e di HCl di uguale molarità reagiscono con i metalli a velocità differenti (Figura 6C.1).

La maggior parte degli acidi e delle basi esistenti in natura è debole. Per esempio, l'acidità naturale dell'acqua di fiume è dovuta generalmente alla presenza di acido carbonico (H_2CO_3, da CO_2 disciolta), ioni idrogenofosfato, HPO_4^{2-}, ioni diidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$ (originanti dai fertilizzanti sparsi nel terreno), e acidi carbossilici derivanti dalla degradazione di tessuti vegetali. In modo analogo le basi di origine naturale sono per la maggior parte deboli. Esse derivano spesso dalla decomposizione di composti azotati in assenza di aria, per esempio, l'odore di pesce putrefatto è dovuto alle ammine, che sono appunto basi deboli.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Poiché acidi e basi deboli sono reagenti di uso comune, dovete sapere come identificarli e dovete comprendere le loro forze relative, per approfondire la vostra conoscenza della materia.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari i concetti di acidi e basi forti (Capitolo 6A) e di pH (Capitolo 6B) e dovete essere in grado di lavorare con le espressioni dell'equilibrio (Capitolo 5G) e dell'autoprotolisi dell'acqua (Capitolo 6A). Questo capitolo si basa sull'effetto dell'elettronegatività sulla polarità e sulla forza di legame (Capitolo 2D).

6C.1 Le costanti di acidità e di basicità

Se tentiamo di immaginare la composizione molecolare di un acido debole in acqua, pensiamo a una soluzione che contenga:

- le molecole o gli ioni acidi;
- basse concentrazioni di ioni H_3O^+ e della base coniugata dell'acido;
- una bassissima concentrazione di ioni OH^- che conservano l'equilibrio dell'autoprotolisi.

O Il succo di limone, che contiene acido citrico, si aggiunge spesso ai piatti di pesce per favorire l'eliminazione dell'odore di alcune ammine, delle quali forma i sali, meno volatili.

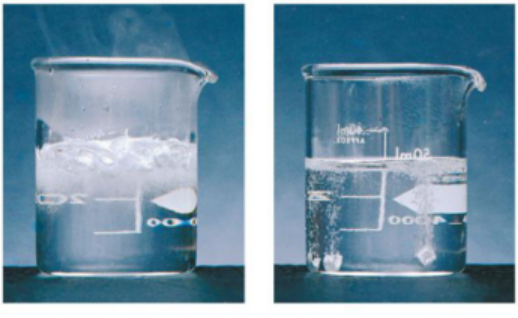


Figura 6C.1 La stessa massa di magnesio metallico è stata introdotta in una soluzione di HCl, un acido forte (a sinistra) e in una di CH_3COOH, un acido debole (a destra). Pur trovandosi i due acidi alla stessa concentrazione, la velocità di sviluppo dell'idrogeno, che dipende dalla concentrazione degli ioni idronio, è molto maggiore nel caso dell'acido forte. (W.H.Freeman, fotografia di Ken Karp.)

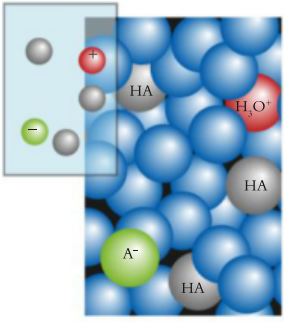


Figura 6C.2 Nella soluzione di un acido debole solo alcuni degli atomi di idrogeno acidi sono presenti sotto forma di ioni idronio (sfera rossa), e la soluzione contiene in proporzione elevata le molecole originali dell'acido (HA, sfere grigie). Le sfere in verde rappresentano la base coniugata dell'acido, quelle in blu le molecole dell'acqua. L'inserto in alto riporta la sola specie soluta.
Animazione 6C.2

K_a è spesso detta anche *costante di ionizzazione acida o di dissociazione acida*.

Tutte queste specie partecipano a un incessante equilibrio dinamico. Analogamente nel caso di una soluzione di una base debole immaginiamo:

- le molecole o gli ioni della base;
- basse concentrazioni di ioni OH^- e dell'acido coniugato della base;
- una bassissima concentrazione di ioni H_3O^+ che mantengono l'equilibrio di autoprotolisi.

Un indicatore della forza di un acido o di una base è la grandezza della costante di equilibrio del trasferimento protonico al, oppure dal, solvente. Per esempio, nel caso dell'acido acetico in acqua,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad \textbf{(A)}$$

la costante di equilibrio è

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{CH_3CO_2^-}}{a_{CH_3COOH} a_{H_2O}}$$

Dato che le soluzioni delle quali ci occupiamo sono diluite e l'acqua è pressoché pura, è lecito porre l'attività di H_2O uguale a 1. L'espressione risultante si chiama **costante di acidità**, K_a, dell'acido acetico. Se adottiamo l'ulteriore approssimazione di sostituire l'attività delle specie solute con il valore numerico della loro concentrazione molare, potremo formulare la costante di acidità dell'acido acetico in questo modo:

$$K_a = \frac{\overbrace{a_{H_3O^+} a_{CH_3CO_2^-}}^{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}}{\underbrace{a_{CH_3COOH} a_{H_2O}}_{[CH_3COOH]\ 1}} = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Il valore sperimentale di K_a per l'acido acetico a 25 °C è $1{,}8 \times 10^{-5}$. Questo valore così piccolo ci dice che solo una piccola percentuale delle molecole CH_3COOH, disciolte in acqua, cedono al solvente i loro protoni. Circa 99 molecole di CH_3COOH su 100 rimangono intatte in $CH_3COOH(aq)$ 1 M, ma il valore effettivo dipende dalla concentrazione dell'acido (Capitolo 6D). Questo valore è tipico degli acidi deboli in ambiente acquoso (**Figura 6C.2**). In generale la costante di acidità di un acido HA è

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad \textbf{(1)}$$

La **Tabella 6C.1** riporta la costante di acidità di alcuni acidi deboli in soluzione acquosa.

Per il trasferimento protonico di una base come l'ammoniaca in acqua, l'equilibrio è

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \textbf{(B)}$$

Tabella 6C.1

Costanti di acidità a 25 °C*

Acido	K_a	pK_a	Acido	K_a	pK_a
Acido tricloroacetico, CCl_3COOH	$3{,}0 \times 10^{-1}$	0,52	Acido formico, $HCOOH$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,75
Acido benzensolfonico, $C_6H_5SO_3H$	$2{,}0 \times 10^{-1}$	0,70	Acido benzoico, C_6H_5COOH	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19
Acido iodico, HIO_3	$1{,}7 \times 10^{-1}$	0,77	Acido acetico, CH_3COOH	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,75
Acido solforoso, H_2SO_3	$1{,}5 \times 10^{-2}$	1,81	Acido carbonico, H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	6,37
Acido cloroso, $HClO_2$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	Acido ipocloroso, $HClO$	$3{,}0 \times 10^{-8}$	7,53
Acido fosforico, H_3PO_4	$7{,}6 \times 10^{-3}$	2,12	Acido ipobromoso, $HBrO$	$2{,}0 \times 10^{-9}$	8,69
Acido cloroacetico, $CH_2ClCOOH$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85	Acido borico, $B(OH)_3$†	$7{,}2 \times 10^{-10}$	9,14
Acido lattico, $CH_3CH(OH)COOH$	$8{,}4 \times 10^{-4}$	3,08	Acido cianidrico, HCN	$4{,}9 \times 10^{-10}$	9,31
Acido nitroso, HNO_2	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37	Fenolo, C_6H_5OH	$1{,}3 \times 10^{-10}$	9,89
Acido fluoridrico, HF	$3{,}5 \times 10^{-4}$	3,45	Acido ipoiodoso, HIO	$2{,}3 \times 10^{-11}$	10,64

* I valori di K_a qui riportati sono stati calcolati da quelli di pK_a con un numero di cifre significative maggiore di quelle che compaiono, in maniera da rendere minimi gli errori di arrotondamento. I valori per gli acidi poliprotici, cioè capaci di cedere più di un protone, si riferiscono alla prima deprotonazione.
† L'equilibrio di trasferimento dei protoni è $B(OH)_3(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$.

la costante di equilibrio è

$$K = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}}$$

Nelle soluzioni diluite l'acqua è quasi pura e se ne può porre l'attività uguale a 1, ottenendo così la **costante di basicità**, K_b. Se si effettua l'ulteriore approssimazione di sostituire l'attività delle specie solute con il valore numerico delle rispettive concentrazioni molari, allora la costante di basicità dell'ammoniaca assume la forma:

$$K_b = \frac{\overbrace{[NH_4^+]}^{a_{NH_4^+}} \overbrace{[OH^-]}^{a_{OH^-}}}{\underbrace{[NH_3]}_{a_{NH_3}} \underbrace{1}_{a_{H_2O}}} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Il valore sperimentale di K_b dell'ammoniaca a 25 °C è $1{,}8 \times 10^{-5}$. Questo basso valore ci dice che di norma solo una piccola frazione di molecole NH_3 è presente in soluzione sotto forma di NH_4^+. I calcoli di equilibrio, del tipo di quelli che verranno illustrati nel Capitolo 6D, mostrano che in una soluzione tipica approssimativamente solo 1 molecola su 100 è protonata (Figura 6C.3).

In generale la costante di basicità di una base B in acqua è

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[HB^+]\,[OH^-]}{[B]} \qquad (2)$$

Il valore di K_b indica in che misura la reazione procede verso destra. Più piccolo è il valore di K_b, più debole è l'attitudine della base ad accettare un protone. La Tabella 6C.2 elenca le costanti di basicità di alcune basi deboli in ambiente acquoso.

Le costanti di acidità e di basicità si riportano comunemente sotto forma del rispettivo logaritmo negativo, sfruttando le definizioni

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \qquad (3)$$

Nel valutare la forza degli acidi e delle basi si può notare che:

- quanto più debole è l'acido, tanto più piccolo è il valore di K_a e tanto più grande il valore di pK_a.

Per fare un esempio, il pK_a dell'acido tricloroacetico è 0,5, mentre quello dell'acido acetico, molto più debole, è quasi 5. Altrettanto vale per le basi:

- quanto più debole è la base, tanto più piccolo è il valore di K_b e tanto più grande il valore di pK_b.

Valori di pK_a e di pK_b sono riportati nelle Tabelle 6C.1 e 6C.2.

L'attitudine a cedere protoni di un acido è espressa dalla sua costante di acidità; l'attitudine ad accettare protoni di una base è espressa dalla corrispondente costante di basicità. Quanto più piccole sono le costanti, tanto più deboli sono le specie corrispondenti. Quanto maggiore è il valore di p*K*, tanto più è debole l'acido o la base.

K_b è spesso detta anche *costante di ionizzazione basica*.

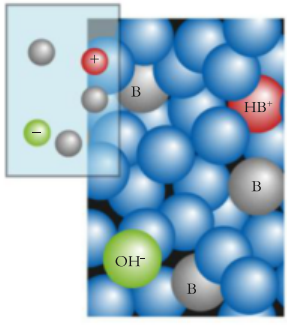


Figura 6C.3 Nella soluzione di una base debole solo una piccola frazione delle molecole basiche (B, sfere grigie) accetta protoni dalle molecole di acqua (sfere blu), formando ioni HB^+ (sfera rossa) e ioni OH^- (sfera verde). L'inserto in alto mostra la sola specie soluta.
Animazione 6C.3

Tabella 6C.2
Costanti di basicità a 25 °C*

Base	K_b	pK_b	Base	K_b	pK_b
Urea, $CO(NH_2)_2$	$1{,}3 \times 10^{-14}$	13,90	Ammoniaca, NH_3	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,75
Anilina, $C_6H_5NH_2$	$4{,}3 \times 10^{-10}$	9,37	Trimetilammina, $(CH_3)_3N$	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19
Piridina, C_5H_5N	$1{,}8 \times 10^{-9}$	8,75	Metilammina, CH_3NH_2	$3{,}6 \times 10^{-4}$	3,44
Idrossilammina, NH_2OH	$1{,}1 \times 10^{-8}$	7,97	Dimetilammina, $(CH_3)_2NH$	$5{,}4 \times 10^{-4}$	3,27
Nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1{,}0 \times 10^{-6}$	5,98	Etilammina, $C_2H_5NH_2$	$6{,}5 \times 10^{-4}$	3,19
Morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$	$1{,}6 \times 10^{-6}$	5,79	Trietilammina, $(C_2H_5)_3N$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	2,99
Idrazina, NH_2NH_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$	5,77			

* I valori di K_b qui riportati sono stati calcolati da quelli di pK_b con un numero di cifre significative maggiore di quelle che compaiono, in maniera da rendere minimi gli errori di arrotondamento.

6C.2 L'altalena coniugata

L'acido cloridrico si classifica tra gli acidi forti in quanto è quasi totalmente deprotonato in acqua; se ne deduce che la sua base coniugata, Cl^-, dev'essere un accettore di protoni estremamente debole (in effetti, è ancora più debole dell'acqua). Per contro, l'acido acetico è un acido debole, e la sua base coniugata, lo ione acetato, $CH_3CO_2^-$, dev'essere un accettore di protoni relativamente buono, che nell'acqua forma con facilità molecole CH_3COOH. Similmente, essendo la metilammina, CH_3NH_2, una base più forte dell'ammoniaca (vedi Tabella 6C.2), l'acido coniugato della metilammina (lo ione metilammonio, $CH_3NH_3^+$) dev'essere un donatore di protoni più debole (e, pertanto, un acido più debole) di NH_4^+. In generale:

- più l'acido è forte, più debole è la sua base coniugata;
- più forte è la base, più è debole il suo acido coniugato.

Per esprimere la forza relativa di un acido e della sua base coniugata (la cosiddetta «coppia coniugata acido-base»), consideriamo il caso particolare del trasferimento protonico cui partecipa l'ammoniaca, reazione B, della quale abbiamo prima riportato la costante di basicità ($K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$). Esaminiamo ora l'equilibrio di trasferimento protonico dell'acido coniugato dell'ammoniaca, NH_4^+, in acqua:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Moltiplicando tra loro le due costanti di equilibrio, K_a per NH_4^+ e K_b per NH_3, si ha:

$$\overbrace{\frac{[H_3O^+]\,[NH_3]}{[NH_4^+]}}^{K_a} \times \overbrace{\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}}^{K_b} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Riconosciamo al secondo membro la costante di autoprotolisi K_w (Capitolo 6A), per cui potremo scrivere

$$K_a \times K_b = K_w \qquad \textbf{(4a)}$$

Si può dare una forma diversa all'Equazione 4a passando al logaritmo di entrambi i membri:

$$\overbrace{\log(K_a \times K_b)}^{\log xy = \log x + \log y} = \log K_a + \log K_b = \log K_w$$

Moltiplicando entrambi i membri per -1 si ha

$$\overbrace{-\log K_a}^{pK_a} + \overbrace{(-\log K_b)}^{pK_b} = \overbrace{-\log K_w}^{pK_w}$$

e cioè:

$$pK_a + pK_b = pK_w \qquad \textbf{(4b)}$$

con $pK_w = 14{,}00$ a 25 °C. Queste espressioni si applicano a qualsiasi coppia coniugata acido-base, con K_a che rappresenta la costante di acidità dell'acido e K_b che rappresenta la costante di basicità della sua base coniugata.

Autoesame 6C.1A Scrivete la formula chimica dell'acido coniugato della base piridina, C_5H_5N, e calcolatene il pK_a a partire dal pK_b della piridina.
[*Risposta*: $C_5H_5NH^+$; 5,25]

Autoesame 6C.1B Scrivete la formula chimica della base coniugata dell'acido HIO_3 e calcolatene il pK_b a partire dal pK_a di HIO_3.

Nell'una e nell'altra forma l'Equazione 4 conferma la relazione di «altalena» tra la forza degli acidi e quella delle loro basi coniugate. Poiché K_w ha un valore costante a una data temperatura, l'Equazione 4a implica che se un acido mostra

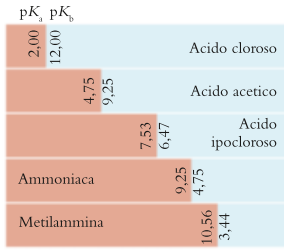


Figura 6C.4 La somma del pK_a di un acido (in rosa) e del pK_b della sua base coniugata (in azzurro) è costante e uguale a pK_w, che a 25 °C vale 14,00.

K_a grande, la sua base coniugata deve avere K_b piccola e, similmente, se una base manifesta K_b grande, il suo acido coniugato deve caratterizzarsi per una K_a piccola. L'Equazione 4b implica che se il pK_a di un acido è grande, allora il pK_b della sua base coniugata è piccolo, e viceversa. Questa relazione di reciprocità è riassunta dalla Figura 6C.4 e dalla Tabella 6C.3. Per esempio, essendo il pK_b dell'ammoniaca uguale a 4,75 (in acqua) a 25 °C, il pK_a di NH_4^+ è

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14{,}00 - 4{,}75 = 9{,}25$$

Questo valore dimostra che NH_4^+ è un acido più debole dell'acido borico ($pK_a = 9{,}14$) ma più forte dell'acido cianidrico (HCN, $pK_a = 9{,}31$).

Anche se il trasferimento di protoni nella soluzione di un acido forte è, di fatto, un equilibrio, l'attitudine dell'acido forte, HA, a cedere protoni è tanto maggiore rispetto a H_3O^+ nella reazione inversa che il trasferimento dei protoni verso l'acqua va praticamente a completamento. Il risultato è che la soluzione conterrà solamente ioni H_3O^+ e ioni A^-, mentre in pratica non vi saranno rimaste molecole HA. In altre parole, la sola specie acida presente nella soluzione acquosa di un acido forte, oltre alle molecole di H_2O, è lo ione H_3O^+. Visto che in acqua gli acidi forti si comportano tutti come se fossero soluzioni dell'acido H_3O^+, diciamo che in questo solvente gli acidi forti sono **livellati** nell'acqua alla forza dell'acido H_3O^+.

L'acido solforico costituisce un caso speciale, in quanto la cessione del suo primo idrogeno acido lascia una base coniugata che è anch'essa un acido debole, lo ione HSO_4^-.

Tabella 6C.3

Coppie coniugate acido-base in ordine di forza

pK_a	Nome dell'acido	Formula	Formula della base	Nome	pK_b
	Acido forte			**Base debolissima**	
	Acido iodidrico	HI	I^-	Ione ioduro	
	Acido perclorico	$HClO_4$	ClO_4^-	Ione perclorato	
	Acido bromidrico	HBr	Br^-	Ione bromuro	
	Acido cloridrico	HCl	Cl^-	Ione cloruro	
	Acido solforico	H_2SO_4	HSO_4^-	Ione idrogenosolfato	
	Acido clorico	$HClO_3$	ClO_3^-	Ione clorato	
	Acido nitrico	HNO_3	NO_3^-	Ione nitrato	
	Ione idronio	H_3O^+	H_2O	*Acqua*	
1,92	Ione idrogenosolfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Ione solfato	12,08
3,37	Acido nitroso	HNO_2	NO_2^-	Ione nitrito	10,63
3,45	Acido fluoridrico	HF	F^-	Ione fluoruro	10,55
4,75	Acido acetico	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	Ione acetato	9,25
6,37	Acido carbonico	H_2CO_3	HCO_3^-	Ione idrogenocarbonato	7,63
6,89	Acido solfidrico	H_2S	HS^-	Ione solfidrato	7,11
9,25	Ione ammonio	NH_4^+	NH_3	Ammoniaca	4,75
9,31	Acido cianidrico	HCN	CN^-	Ione cianuro	4,69
10,25	Ione idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Ione carbonato	3,75
10,56	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	Metilammina	3,44
	Acqua	H_2O	OH^-	*Ione ossidrile*	
	Ammoniaca	NH_3	NH_2^-	Ione ammide	
	Idrogeno	H_2	H^-	Ione idruro	
	Metano	CH_4	CH_3^-	Ione metiluro	
	Ione ossidrile	OH^-	O^{2-}	Ione ossido	
	Acido debolissimo			**Base forte**	

ESEMPIO 6C.1 **Come stabilire quale tra due specie costituisce l'acido o la base più forte**

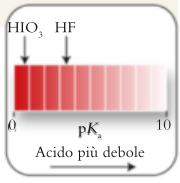
Supponete di condurre ricerche per correlare la forza di un acido o di una base alla loro struttura molecolare. Potreste iniziare confrontando composti con costanti di acidità e basicità note. Stabilite quale elemento delle coppie seguenti è l'acido o la base più forte in acqua: (a) acido: HF o HIO_3; (b) base: NO_2^- o CN^-.

STRATEGIA Dovete confrontare la K_a di ciascun acido debole. Per gli anioni, si deve identificare l'acido coniugato e confrontarne i valori di K_a.

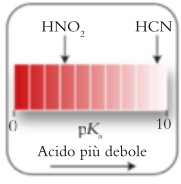
RISOLUZIONE

Si confrontano i valori pertinenti di K_a e di K_b (o pK_a e pK_b) nelle Tabelle 6C.1 e 6C.2.

(a) Essendo $K_a(HIO_3) > K_a(HF)$, ossia $pK_a(HIO_3) < pK_a(HF)$, segue che HIO_3 è un acido più forte di HF.



(b) Essendo $K_a(HNO_2) > K_a(HCN)$, ossia $pK_a(HNO_2) < pK_a(HCN)$, HCN_2 è un acido più debole di HNO_2. Sapendo che l'acido più debole ha la base coniugata più forte, CN^- è la base più forte.



Autoesame 6C.2A Servendovi delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 stabilite quale specie delle coppie seguenti costituisce l'acido o la base più forte: (a) acido, HF o HIO; (b) base, $C_6H_5CO_2^-$ o $CH_2ClCO_2^-$; (c) base, $C_6H_5NH_2$ o $(CH_3)_3N$; (d) acido, $C_6H_5NH_3^+$ o $(CH_3)_3NH^+$.

[*Risposta*: Acidi più forti: (a) HF; (d) $C_6H_5NH_3^+$. Basi più forti: (b) $C_6H_5CO_2^-$; (b) $(CH_3)_3N$]

Autoesame 6C.2B Servendovi delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 stabilite quale specie delle coppie seguenti costituisce l'acido o la base più forte: (a) base, C_5H_5N o NH_2NH_2; (b) acido, $C_5H_5NH^+$ o $NH_2NH_3^+$; (c) acido, HIO_3 o $HClO_2$; (d) base, ClO_2^- o HSO_3^-.

Esercizi correlati 6C.7-6C.14, 6C.17, 6C.18

Quanto più un acido è forte, tanto più debole è la sua base coniugata; quanto più una base è forte, tanto più debole è il suo acido coniugato.

6C.3 La struttura molecolare e la forza acida

I chimici interpretano comunemente l'andamento delle proprietà dei composti rifacendosi alla struttura delle loro molecole. Tuttavia vi sono due ragioni che rendono difficoltoso prevedere la forza relativa degli acidi e delle basi. Innanzitutto, K_a e K_b sono costanti di equilibrio, per cui sono correlate all'energia libera (Capitolo 4J, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) della reazione di trasferimento protonico secondo l'Equazione 7 del Capitolo 5G ($\Delta G_r° = -RT \ln K$). Ciò vuol dire che il loro valore deriva da considerazioni legate non solo all'entalpia, ma anche all'entropia. In secondo luogo, nelle reazioni di trasferimento protonico il solvente ha un ruolo significativo, per cui non si può pretendere di ricondurre la forza acida esclusivamente alla molecola dell'acido in quanto tale. D'altra parte, pur essendo difficile prevedere i valori assoluti, si può sempre esaminare l'andamento nell'ambito di serie di strutture similari e nello stesso solvente (in genere acqua). Dato che nelle soluzioni acquose la forza acida deriva dalla scissione del legame H—A e dalla formazione di quello H_2O—H^+, si può sospettare che un fattore influente sulla forza acida sia la facilità con cui tali legami si formano e si scindono.

Ecco per voi l'opportunità di formulare una teoria.

Benché le energie di ionizzazione e le affinità elettroniche siano variazioni di energia, e non variazioni di entalpia, differiscono solo per una piccola quantità e in effetti queste piccole differenze si annullano.

Riflessione Ritenete che l'entropia di un sistema aumenti o diminuisca quando una molecola di acido si deprotona in acqua?

Consideriamo, dapprima, gli *acidi binari*, acidi costituiti da idrogeno e da un altro elemento come HCl e H_2S e, in termini generali, HA. Poiché la variazione di entalpia di un processo non dipende dal percorso seguito, possiamo scindere la variazione di entalpia associata al trasferimento di un protone da HA a H_2O in soluzione nella seguente ipotetica sequenza (Figura 6C.5).

Stadio	Reazione	Variazione di entalpia
Rimozione di HA dalla soluzione	$HA(aq) \rightarrow HA(g)$	$-\Delta H_{solv}(HA)$
Dissociazione di HA gassoso	$HA(g) \rightarrow H(g) + A(g)$	$\Delta H_B(H{-}A)$
Ionizzazione di H	$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-(g)$	$I(H)$
Attrazione dell'elettrone verso A	$A(g) + e^-(g) \rightarrow A^-(g)$	$-E_{ea}(A)$
Idratazione di H^+	$H^+(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq)$	$\Delta H_{idr}(H^+)$
Idratazione di A^-	$A^-(g) \rightarrow A^-(aq)$	$\Delta H_{idr}(A^-)$

La variazione di entalpia per il processo complessivo $HA(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ è quindi la somma di questi contributi:

$$\Delta H = -\Delta H_{solv}(HA) + \Delta H_B(H{-}A) + I(H) - E_{ea}(A) + \Delta H_{idr}(H^+) + \Delta H_{idr}(A^-)$$

La Tabella 6C.4 riporta i valori corrispondenti ai singoli contributi e il valore complessivo di ΔH per alcuni acidi binari, tra cui H_2O (il valore relativo alla sua rimozione dalla soluzione, $-\Delta H_{solv}$, corrisponde a quello di vaporizzazione). Il nostro compito ora è quello di individuare i contributi che consentono di giustificare gli andamenti della forza acida. Bisogna ricordare che qualsiasi discrepanza tra quanto identificato e quanto osservato nella realtà può essere imputata a una insufficiente valutazione del ruolo dell'entropia. Pertanto, è solo con una certa cautela che si può affermare che quando l'entalpia di trasferimento protonico (il valore di ΔH nella tabella) diviene più negativa (il trasferimento protonico diviene più esotermico), la forza dell'acido HA aumenta.

Consideriamo dapprima gli andamenti lungo il secondo periodo (rappresentato da NH_3, H_2O e HF nel ruolo di acidi). Si osserva che la forza dell'acido aumenta nell'ordine $NH_3 < H_2O < HF$, e possiamo vedere dalla Tabella 6C.4 (colonna finale nelle tre righe superiori) che ΔH mostra questo andamento, diventando progressivamente più negativo. Il contributo dominante alla forza relativa degli acidi lungo il periodo sembra essere l'andamento dell'affinità elettronica (si osservino i numeri in blu nella tabella). Un modo per interpretare il ruolo dell'affinità elettronica è osservare che un suo valore elevato è associato a un'elevata elettronegatività, e a sua volta l'elettronegatività controlla la polarità di legame (Capitolo 2D).

- Un'elevata affinità elettronica di A suggerisce un'alta elettronegatività e, di conseguenza, un legame H—A fortemente polare, $^{\delta+}H{-}A^{\delta-}$.
- Quanto più grande è la parziale carica positiva sull'atomo H, tanto più forte è il legame a idrogeno $H_2O\cdots H{-}A$.
- Quanto più forte è il legame a idrogeno, tanto più è facilitata la cessione del protone da parte di HA a H_2O.

Vale a dire

- *alla maggiore affinità elettronica (e quindi elettronegatività) di A corrisponde una maggiore forza acida.*

Per il legame N—H, per esempio, la differenza di elettronegatività è 0,8, mentre per F—H è 1,8 (vedi Figura 2D.2). Il legame F—H è marcatamente più polare di quello N—H, e tale differenza si accorda con l'osservazione che in acqua HF si comporta da acido, e NH_3 no.

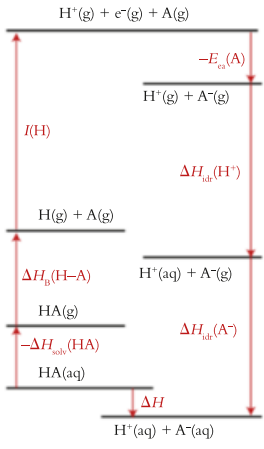


Figura 6C.5 Il ciclo termodinamico per l'analisi dei contributi alla forza degli acidi binari.

Tabella 6C.4

I contributi all'entalpia di trasferimento protonico degli acidi binari*

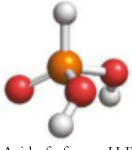
Acido	$\Delta H_{sol}(HA)$	$\Delta H_B(H{-}A)$	$I(H)$	$E_{ea}(A)$	$\Delta H_{idr}(H^+)$	$\Delta H_{idr}(A^-)$	ΔH
NH_3	−34	453	1312	71	−1103	−500	+125
H_2O	−41	492	1312	178	−1103	−520	+44
HF	−49	565	1312	328	−1103	−510	−15
HCl	?−35	431	1312	349	−1103	−367	−41
HBr	?−35	366	1312	325	−1103	−336	−51
HI	?−35	299	1312	295	−1103	−291	−43

*(Tutti i valori sono espressi in $kJ{\cdot}mol^{-1}$). In grigio sono riportati i contributi che sono costanti per tutti gli acidi. Per il significato dei colori si rimanda al testo. I valori preceduti da ? sono stime. Si noti che NH_3 in questo contesto si comporta da acido (donatore di protoni).

Esaminiamo ora la forza relativa degli acidi binari nell'ambito di uno stesso gruppo. Nel gruppo 17 la forza acida *aumenta* nell'ordine HF < HCl < HBr < HI. I valori di ΔH (le quattro righe inferiori nella Tabella 6C.4) seguono all'incirca questo stesso andamento, con l'eccezione dello ioduro di idrogeno: la differenza potrebbe essere spiegata tenendo in considerazione anche le variazioni di entropia, ma non è facile determinarle. Scendendo lungo un gruppo, il contributo dominante alla forza relativa degli acidi sembra essere l'andamento delle entalpie di legame (i numeri in rosso nella tabella), che diminuiscono scendendo nel gruppo. Le entalpie di idratazione di A^- cambiano notevolmente ma in senso opposto all'andamento osservato per la forza acida (l'idratazione diviene *meno* esotermica scendendo lungo il gruppo), se ne deduce che l'andamento delle energie di legame deve governare la forza acida prevalendo sull'andamento delle entalpie di idratazione.

La forza degli acidi binari varia lungo un periodo in relazione all'affinità elettronica, lungo un gruppo in relazione alla forza di legame.

6C.4 La forza degli ossiacidi e degli acidi carbossilici



1 Acido fosforoso, H_3PO_3

L'effetto della struttura sull'acidità è bene illustrato dagli ossiacidi. L'elevata polarità del legame O—H è una delle ragioni che rendono acido il protone dei gruppi —OH nelle molecole degli ossiacidi. Per esempio, l'acido fosforoso, H_3PO_3, possiede la struttura $(HO)_2PHO$ (**1**): può cedere i protoni dei due gruppi —OH, ma non quello direttamente legato al fosforo. La differenza di comportamento si può ricondurre all'elettronegatività di gran lunga minore del fosforo (2,2) rispetto all'ossigeno (3,4).

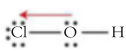
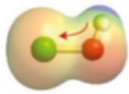
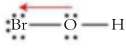
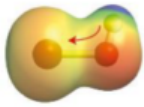
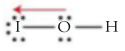
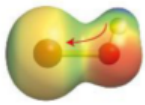
Consideriamo una famiglia di ossiacidi nella quale il numero degli atomi O sia costante, come avviene negli acidi ipoalogenosi HClO, HBrO e HIO (tutti con strutture del tipo A—O—H). Riferendoci alla Tabella 6C.5 si constata che:

- *quanto maggiore è l'elettronegatività dell'alogeno, tanto più forte è l'ossiacido.*

Una spiegazione parziale di questo andamento è che gli elettroni si trovano leggermente sottratti al legame O—H, quanto più l'elettronegatività dell'alogeno A aumenta. Via via che gli elettroni di legame si spostano verso l'atomo centrale il legame O—H diventa più polare e conseguentemente la molecola diviene maggiormente acida (come già visto per gli acidi binari). Un alogeno A dotato di elettronegatività elevata indebolisce anche la base coniugata, rendendo gli elettroni su O in $A—O^-$ meno accessibili a un protone che si avvicini.

Tabella 6C.5

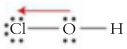
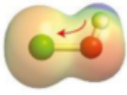
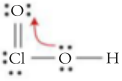
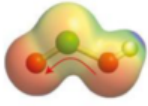
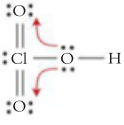
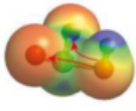
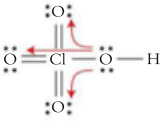
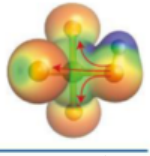
La correlazione tra forza acida ed elettronegatività

Acido, HAO	Struttura*	Elettronegatività dell'atomo A	pK_a	
Acido ipocloroso, HClO		3,2	7,53	
Acido ipobromoso, HBrO		3,0	8,69	
Acido ipoiodoso, HIO		2,7	10,64	

* Le frecce rosse indicano il verso in cui la densità elettronica si allontana dal legame O—H.

Tabella 6C.6

La correlazione tra forza acida e numero di ossidazione

Acido	Struttura*	Numero di ossidazione dell'atomo di cloro	pK_a	
Acido ipocloroso, HClO		+1	7,53	
Acido cloroso, $HClO_2$		+3	2,00	
Acido clorico, $HClO_3$		+5	Forte	
Acido perclorico, $HClO_4$		+7	Forte	

* Le frecce rosse indicano il verso in cui la densità elettronica si allontana dal legame O—H. Le strutture di Lewis riportate sono quelle cui corrisponde la carica formale più favorevole, ma è improbabile che gli ordini di legame siano alti quanto le strutture suggeriscono.

Consideriamo ora una famiglia di ossiacidi nell'ambito della quale vari il numero degli atomi di ossigeno, come, per esempio, tra gli ossiacidi del cloro HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ e $HClO_4$ (aventi strutture del tipo O_nA—O—H) o in quelli dello zolfo H_2SO_3 e H_2SO_4 (con strutture del tipo O_nA—$(O—H)_2$). Esaminando la Tabella 6C.6 si nota che:

- *quanto più elevato è il numero degli atomi di ossigeno legati all'atomo centrale, tanto più forte è l'acido.*

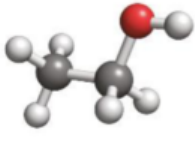
Un altro modo per esprimere questo andamento è osservare che, poiché il numero di ossidazione dell'atomo centrale A cresce con il numero degli atomi O che lo circondano,

- *quanto più elevato è il numero di ossidazione dell'atomo centrale, tanto più forte è l'acido.*

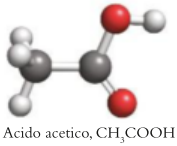
Questa osservazione è la chiave per comprendere l'andamento: quanto più elevato è il numero di ossidazione di A, tanto più forte è la sua capacità di attrarre gli elettroni e tanto più debole è il legame O—H.

L'effetto del numero degli atomi di ossigeno è analogo sugli acidi organici. Per esempio, si è visto (*Fondamenti* D) che gli alcoli sono composti organici recanti un gruppo —OH legato a un atomo di carbonio, come nell'etanolo (**2**). Gli acidi carbossilici, invece, hanno due atomi di ossigeno legati al medesimo atomo di carbonio: uno è all'estremità di un doppio legame, l'altro fa parte di un gruppo —OH, come nell'acido acetico (**3**). Anche se sono deboli, gli acidi carbossilici sono pur sempre molto più forti degli alcoli, in parte per effetto del potere elettron-attrattore del secondo atomo di O. In effetti l'attitudine degli alcol a cedere protoni è talmente poco pronunciata che in genere non li si considera come degli ossiacidi.

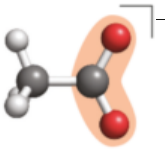
La forza degli acidi carbossilici, rispetto a quella degli alcoli, risulta esaltata anche dalla delocalizzazione degli elettroni nella base coniugata. Il secondo ato-



2 Etanolo, CH_3CH_2OH



3 Acido acetico, CH_3COOH



4 Ione acetato, $CH_3CO_2^-$

mo O del carbossile, —COOH, mette a disposizione un ulteriore atomo elettronegativo sul quale si può disperdere la carica negativa della base coniugata. Questa delocalizzazione elettronica stabilizza l'anione carbossilato, $—CO_2^-$ (**4**). Per di più, essendo estesa a più atomi, la carica risulta meno capace di attrarre protoni e di fissarli. Qualunque ione carbossilato, dunque, è una base molto più debole di quella corrispondente a un alcol (per esempio, lo ione etossido, $CH_3CH_2O^-$).

> **È utile sapere che...** la formula di un acido carbossilico si scrive come RCOOH, perché i due atomi di ossigeno sono diversi (uno fa parte di un gruppo OH); la formula di uno ione carbossilato, invece, si scrive come RCO_2^- perché i due atomi di ossigeno sono tra loro equivalenti.

La forza degli acidi carbossilici varia anche con il potere elettron-attrattore degli atomi legati al carbossile. Essendo il cloro più elettronegativo dell'idrogeno (3,2 e 2,2, rispettivamente), il gruppo $—CCl_3$ nell'acido tricloroacetico è più elettron-attrattore del gruppo $—CH_3$ legato al —COOH nell'acido acetico, e perciò è prevedibile che CCl_3COOH sia un acido più forte di CH_3COOH. In accordo con questa previsione il pK_a dell'acido acetico è 4,75, mentre quello dell'acido tricloroacetico è 0,52.

ESEMPIO 6C.2 **Prevedere la forza relativa degli acidi sulla base della struttura molecolare**

Supponete di lavorare in un laboratorio di ricerca e di dover preparare una serie di composti. A tale scopo, dovete scegliere tra l'uso di acidi diversi, sulla base delle loro forze relative. Siete in grado di decidere quali acidi impiegare, basandovi solo sulle loro formule? Riferendovi alle loro strutture molecolari stabilite quale acido è il più forte in ciascuna delle coppie seguenti: (a) H_2S e H_2Se; (b) H_2SO_4 e H_2SO_3; (c) H_2SO_4 e H_3PO_4.

STRATEGIA Si individuano gli andamenti dominanti riassunti nella Tabella 6C.7.

RISOLUZIONE

(a) Zolfo e selenio appartengono allo stesso gruppo, e prevediamo che il legame H—Se debba essere più debole di quello H—S.

Quindi, si deve prevedere che H_2Se sia l'acido più forte.

(b) H_2SO_4 possiede il numero più alto di atomi di ossigeno legati a quello di S, e il numero di ossidazione di S è +6, mentre in H_2SO_3 lo zolfo ha numero di ossidazione +4.

Quindi, prevediamo che l'acido più forte sia H_2SO_4.

(c) Entrambi gli acidi hanno quattro atomi O intorno all'atomo centrale, però l'elettronegatività dello zolfo supera quella del fosforo.

Di conseguenza, si prevede che H_2SO_4 sia l'acido più forte.

Autoesame 6C.3A Per ciascuna delle coppie seguenti dite qual è l'acido più forte: (a) H_2S o HCl; (b) HNO_2 o HNO_3; (c) H_2SO_3 o $HClO_3$.
[*Risposta*: (a) HCl; (b) HNO_3; (c) $HClO_3$]

Autoesame 6C.3B Disponete i seguenti acidi carbossilici in ordine di forza crescente: $CHCl_2COOH$, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$.

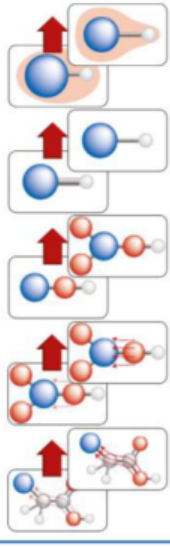
Esercizi correlati 6C.19-6C.20

Quanto maggiore è il numero degli atomi di ossigeno e quanto più elettronegativi sono gli atomi presenti nella molecola, tanto più forte è l'acido. L'andamento descritto è riassunto dalla Tabella 6C.7.

Tabella 6C.7

La correlazione tra struttura molecolare e forza acida*

Tipo di acido	Andamento
Binario	Quanto più il legame H—A è polare, tanto più forte è l'acido. *Questo effetto domina tra gli acidi appartenenti allo stesso periodo.* Quanto più debole è il legame H—A, tanto più forte è l'acido. *Questo effetto domina tra gli acidi appartenenti allo stesso gruppo.*
Ossiacido	Quanto maggiore è il numero degli atomi O legati all'atomo centrale, (cioè quanto più elevato il numero di ossidazione di quest'ultimo), tanto più forte è l'acido. A parità di numero degli atomi O legati all'atomo centrale, quanto più elevata è l'elettronegatività dell'atomo centrale tanto più forte è l'acido.
Carbossilico	Maggiore è l'elettronegatività dei gruppi legati al carbossile, più forte è l'acido.



* In ogni schema, la freccia rossa verticale indica l'aumento della forza acida.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le costanti di acidità e di basicità esprimono la forza di un acido o di una base in modo quantitativo. Avete inoltre imparato che, all'aumentare della forza di un acido, diminuisce quella della sua base coniugata. Avete visto che, in una serie di composti strutturalmente correlati, la forza dell'acido aumenta all'aumentare del carattere elettron-attrattore dei gruppi legati a un —H o a un —OH.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare pK_b da pK_a e viceversa (Autoesame 6C.1).
- ☐ **2.** Utilizzare i valori di K_a e K_b per identificare le forze relative di acidi e basi (Esempio 6C.1).
- ☐ **3.** Prevedere l'andamento della forza degli acidi sulla base della loro struttura molecolare (Esempio 6C.2).

CAPITOLO 6C Esercizi

6C.1 Scrivete (a) l'equilibrio di trasferimento protonico in acqua e la relativa costante di equilibrio K_a e (b) l'equazione di trasferimento protonico della base coniugata e la corrispondente costante di basicità, K_b, per ognuno dei seguenti acidi deboli: (I) $HClO_2$; (II) HCN; (III) C_6H_5OH.

6C.2 Scrivete (a) l'equilibrio di trasferimento protonico in acqua e la relativa costante di equilibrio K_b e (b) l'equazione di trasferimento protonico dell'acido coniugato e la corrispondente costante di acidità, K_a, per ognuna delle seguenti basi deboli: (I) $(CH_3)_2NH$, dimetilammina; (II) $C_{14}H_{10}N_2$, nicotina; (III) $C_6H_5NH_2$, anilina.

6C.3 (a) Ricavate il valore di K_a di ognuno degli acidi seguenti: (I) acido fosforico, H_3PO_4, pK_{a1} = 2,12; (II) acido fosforoso, H_3PO_3, pK_a = 2,00; (III) acido selenioso, H_2SeO_3, pK_a = 2,46; (IV) ione idrogenoseleniato, $HSeO_4^-$, pK_a = 1,92. (b) Disponete gli acidi in ordine di forza crescente.

6C.4 (a) Ricavate il valore di pK_b delle basi seguenti: (I) ammoniaca, NH_3, $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$; (II) ammoniaca deuterata, ND_3, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-5}$; (III) idrazina, NH_2NH_2, $K_b = 1{,}7 \times 10^{-6}$; (IV) idrossilammina, NH_2OH, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-8}$. (b) Disponete le basi in ordine di forza crescente.

6C.5 Scrivete la formula della base coniugata dell'acido formico, HCOOH, e calcolate il suo pK_b dal pK_a dell'acido formico (vedi Tabella 6C.1).

6C.6 Scrivete la formula dell'acido coniugato della trietilammina, $(C_2H_5)_3N$, e calcolate il suo pK_a dal pK_b della trietilammina (vedi Tabella 6C.2).

6C.7 In base ai dati delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 disponete gli acidi seguenti in ordine di forza crescente: HNO_2, $HClO_2$, $^+NH_3OH$, $(CH_3)_2NH_2^+$.

6C.8 In base ai dati delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 disponete gli acidi seguenti in ordine di forza crescente: HCOOH, $(CH_3)_3NH^+$, $N_2H_5^+$, HF.

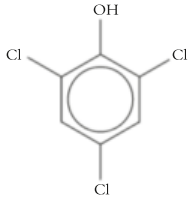
6C.9 In base ai dati delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 disponete le basi che seguono in ordine di forza crescente: F^-, NH_3, $CH_3CO_2^-$, C_5H_5N (piridina).

6C.10 In base ai dati delle Tabelle 6C.1 e 6C.2 disponete le basi che seguono in ordine di forza crescente: $C_{10}H_{14}N_2$ (nicotina), ClO^-, $(CH_3)_3N$, HSO_3^-.

6C.11 Il valore di K_a del fenolo e del 2,4,6-triclorofenolo (vedi le strutture sotto riportate) è rispettivamente $1{,}3 \times 10^{-10}$ e $1{,}0 \times 10^{-6}$. Quale dei due è l'acido più forte? Giustificate la differenza di forza acida.



Fenolo



2,4,6-Triclorofenolo

6C.12 Il valore di pK_b dell'anilina è 9,37, quello della 4-cloroanilina è 9,85 (vedi le strutture sotto riportate). Qual è la base più forte? Giustificate la differenza di forza basica.



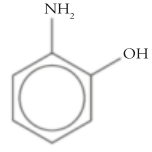
Anilina



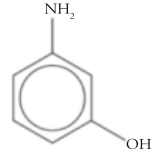
4-Cloroanilina

6C.13 Rifacendovi al valore di pK_a dei corrispondenti acidi coniugati (indicato tra parentesi), disponete le basi che seguono in ordine di forza crescente: (a) ammoniaca (9,26); (b) metilammina (10,56); (c) etilammina (10,81); (d) anilina (4,63; vedi Esercizio 6C.12). Sussiste un andamento regolare semplice della forza?

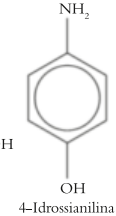
6C.14 Disponete le basi che seguono in ordine di forza crescente rifacendovi al valore del pK_a degli acidi coniugati, fornito di volta in volta tra parentesi: (a) anilina (4,63; vedi Esercizio 6C.12); (b) 2-idrossianilina (4,72); (c) 3-idrossianilina (4,17); (d) 4-idrossianilina (5,47). Si riconosce un andamento regolare semplice nelle forze?



2-Idrossianilina



3-Idrossianilina



4-Idrossianilina

6C.15 Il pK_a di HIO (aq), acido ipoiodoso, è 10,64; quello di HIO_3(aq), acido iodico, è 0,77. Giustificate la differenza di forza acida.

6C.16 Il pK_a di HClO(aq), acido ipocloroso, è 7,53, quello di HBrO(aq), acido ipobromoso, è 8,69. Giustificate la differenza di forza acida.

6C.17 Qual è la base più forte, lo ione ipobromito, BrO^-, o la morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$? Giustificate la vostra risposta.

6C.18 Qual è l'acido più forte, l'acido cianidrico, HCN, o lo ione ammonio, NH_4^+? Giustificate la vostra risposta.

6C.19 Stabilite quale acido, nell'ambito delle coppie sotto indicate, sia il più forte e spiegate perché: (a) HF o HCl; (b) HClO o $HClO_2$; (c) $HBrO_2$ o $HClO_2$; (d) $HClO_4$ o H_3PO_4; (e) HNO_3 o HNO_2; (f) H_2CO_3 o H_2GeO_3.

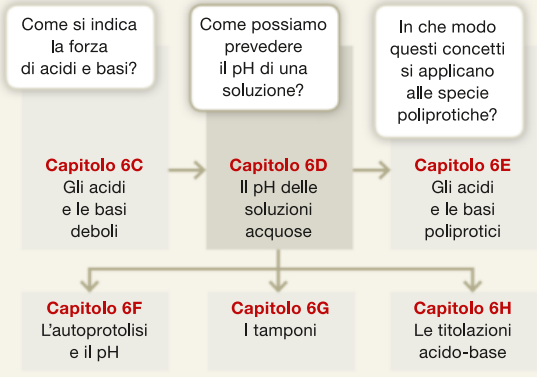
6C.20 Stabilite quale acido, nell'ambito delle coppie sotto indicate, sia il più forte e spiegate perché: (a) H_3AsO_4 o H_3PO_4; (b) $HBrO_3$ o HBrO; (c) H_3PO_4 o H_3PO_3; (d) H_2Te o H_2Se; (e) H_2S o HCl; (f) HClO o HIO.

6C.21 Suggerite la possibile spiegazione della diversa forza di (a) acido acetico e acido tricloroacetico; (b) acido acetico e acido formico.

6C.22 Suggerite la possibile spiegazione della diversa forza di (a) ammoniaca e metilammina; (b) idrazina e idrossilammina.

CAPITOLO **6D**

Il pH delle soluzioni acquose



Il trasferimento protonico è un processo molto rapido: non appena un acido o una base si trova in soluzione acquosa, si stabilisce un equilibrio dinamico. Ne consegue che la composizione della soluzione, e più specificamente la concentrazione degli ioni idronio espressa come pH, può essere calcolata applicando le tecniche spiegate nei Capitoli 5I e 6B.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La variazione del pH al variare della concentrazione di acidi e basi è fondamentale per comprendere le procedure di chimica analitica e nel settore delle scienze ambientali. Anche numerosi processi biologici dipendono dal pH delle soluzioni.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari i concetti di acido debole e base debole (Capitolo 6A), di pH (Capitolo 6B); dovete sapere come esprimere la loro forza in funzione delle costanti di acidità e di basicità (Capitolo 6C) e come impiegare le costanti di equilibrio per prevedere la composizione di equilibrio (Capitolo 5I). Le proprietà degli ioni metallici in soluzione si fondano sui concetti di acido e base di Lewis (Capitolo 6A).

6D.1 Le soluzioni di acidi deboli

La **concentrazione iniziale** (o **concentrazione formale**) di un acido è la concentrazione molare a cui è stato preparato, come se nessuna delle sue molecole avesse ceduto protoni. Nel caso di un acido forte HA, la concentrazione di H_3O^+ in soluzione è uguale alla concentrazione iniziale dell'acido, in quanto le molecole di HA sono tutte deprotonate. Per stabilire, invece, la concentrazione di H_3O^+ nelle soluzioni degli acidi deboli occorre tener conto dell'equilibrio

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad (\mathbf{A})$$

tra l'acido HA, la sua base coniugata A^-, e l'acqua, con $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$. Ci si può attendere che il pH sia un po' più alto (e cioè, che la concentrazione di H_3O^+ sia più bassa) del valore che si avrebbe per un acido forte con la stessa concentrazione iniziale. La tecnica per calcolare il pH della soluzione di un acido debole, basata sull'impiego di una tabella di equilibrio come quella illustrata nel Capitolo 5I, è riportata nell'inserto «In pratica…» 6D.1.

Il calcolo esposto nell'inserto «In pratica…» 6D.1 permette anche di prevedere la **percentuale di deprotonazione**, cioè la percentuale di molecole HA presente in soluzione allo stato deprotonato:

$$\text{percentuale di deprotonazione} = \frac{\text{concentrazione di } A^-}{\text{concentrazione iniziale di HA}} \times 100\% \quad (\mathbf{1a})$$

L'uguaglianza $[H_3O^+] = [A^-]$, che segue dalla relazione stechiometrica 1 mol $A^- \simeq 1$ mol H_3O^+ relativamente alla reazione di deprotonazione, implica allora che:

$$\text{percentuale di deprotonazione} = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{\text{iniziale}}} \times 100\% \qquad (\mathbf{1b})$$

Una piccola percentuale di molecole deprotonate indica che l'acido HA è molto debole.

Riflessione In che modo la percentuale di deprotonazione di un acido debole potrebbe essere influenzata dalla sua concentrazione?

IN PRATICA… **6D.1 Come calcolare il pH della soluzione di un acido debole**

Il fondamento concettuale

Dato che, non appena si discioglie un acido debole nell'acqua, si instaura l'equilibrio di trasferimento protonico, le concentrazioni dell'acido, degli ioni idronio e della base coniugata dell'acido devono sempre soddisfare la costante di acidità dell'acido. Si possono calcolare tutte queste quantità costruendo una tabella di equilibrio come quella dell'inserto «In pratica…» 5I.1.

Il procedimento

Fase 1 Si scrivono l'equazione chimica e la K_a relativa all'equilibrio di trasferimento protonico. Si costruisce una tabella le cui colonne si riferiscano all'acido, HA, a H_3O^+ e alla base coniugata dell'acido, A^-. Nella prima riga sottostante si inseriscono le concentrazioni iniziali delle tre specie. In questa fase si assume che nessuna molecola di acido abbia subito la deprotonazione.

Nella seconda riga si scrivono le variazioni di concentrazione necessarie affinché la reazione arrivi all'equilibrio. Si assume che la concentrazione dell'acido diminuisca, in seguito alla deprotonazione, di x mol·L^{-1}. La stechiometria della reazione fornisce le altre variazioni in funzione di x.

Nella terza riga si scrivono le concentrazioni di equilibrio addizionando la variazione di concentrazione (seconda riga) ai valori iniziali per ogni sostanza (prima riga).

	Acido, HA	H_3O^+	Base coniugata, A^-
Concentrazione iniziale	$[HA]_{iniziale}$	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$[HA]_{iniziale} - x$	x	x

Sebbene la *variazione* di concentrazione possa essere positiva (aumento) o negativa (diminuzione), il valore della concentrazione in sé dev'essere sempre positivo.

Fase 2 Si sostituiscono le concentrazioni di equilibrio nell'espressione di K_a.

Fase 3 Si utilizza il valore di K_a per calcolare il valore di x, che (dalla terza riga) corrisponde a $[H_3O^+]$. L'operazione si può spesso semplificare, come indicato nell'inserto «In pratica…» 5I.1, ignorando le variazioni inferiori al 5% della concentrazione iniziale dell'acido. Un semplice modo per verificare se tale approssimazione può essere adottata, è confrontare i valori di K_a e della concentrazione iniziale dell'acido debole. Se il valore numerico di $[HA]_{iniziale}$ è almeno di due ordini di grandezza maggiore del valore di K_a (cioè, è più grande di almeno 10^2 volte), allora l'approssimazione è probabilmente valida. Al termine del calcolo, però, occorre accertarsi che x si accordi con l'approssimazione adottata, calcolando la percentuale di deprotonazione dell'acido. Se essa supera il 5%, occorrerà risolvere l'espressione esatta di K_a in funzione di x. Il calcolo esatto richiede la risoluzione di un'equazione di secondo grado. Se il pH è maggiore di 6 (ma meno di 7) l'acido è così diluito o così debole che l'autoprotolisi dell'acqua contribuisce in modo significativo al pH della soluzione. In casi di questo tipo, bisogna seguire i procedimenti che verranno descritti nel Capitolo 6F, che tengono in considerazione l'autoprotolisi. Il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua può essere ignorato in una soluzione acida solo quando la concentrazione calcolata di H_3O^+ è sostanzialmente maggiore (circa 10 volte) di 10^{-7} mol·L^{-1}, corrispondente a un pH di 6 o meno.

Fase 4 Si calcola il pH dalla relazione pH = $-\log [H_3O^+]$.

Anche se il pH dovrebbe essere calcolato con il numero di cifre significative adeguato ai dati, in realtà i risultati sono spesso considerevolmente meno affidabili. Una delle ragioni è che, nell'utilizzare le concentrazioni anziché le attività, stiamo ignorando le interazioni tra ioni in soluzione.

Il procedimento è illustrato negli Esempi 6D.1 e 6D.2.

ESEMPIO 6D.1 **Il calcolo del pH e della deprotonazione percentuale di un acido debole**

L'acido acetico è un acido debole che si usa spesso in laboratorio e in casa, ma in che misura le sue molecole sono effettivamente deprotonate? Si calcolino il pH e la deprotonazione percentuale delle molecole in una soluzione di $CH_3COOH(aq)$ 0,080 M, sapendo che la K_a dell'acido acetico è $1{,}8 \times 10^{-5}$.

PREVISIONE Trattandosi della soluzione di un acido, ci aspettiamo che sia pH < 7. Essendo l'acido debole, ci si aspetta che la percentuale di deprotonazione sia piccola.

STRATEGIA Seguendo il procedimento dell'inserto «In pratica…» 6D.1, si formula l'equilibrio di trasferimento dei protoni e si costruisce la tabella di equilibrio, con le concentrazioni espresse in moli per litro.

Quali ipotesi dovete fare? Le ipotesi che dovete fare sono due, ma devono essere verificate alla fine dei calcoli. (1) La deprotonazione è così esigua che la concentrazione di equilibrio dell'acido è all'incirca uguale alla sua concentrazione iniziale. (2) L'autoprotolisi dell'acqua non contribuisce in modo significativo al pH della soluzione.

RISOLUZIONE

Fase 1 L'equilibrio di trasferimento protonico e la corrispondente tabella dell'equilibrio sono:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

	CH_3COOH	H_3O^+	$CH_3CO_2^-$
Concentrazione iniziale	0,080	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0,080 - x$	x	x

Fase 2 Si introducono le concentrazioni di equilibrio nell'espressione di K_a:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,080 - x}$$

Si suppone che $x \ll 0,080$ e si sostituisce $0,080 - x$ con 0,080.

$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,080}$$

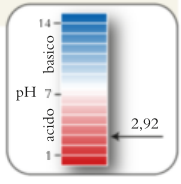
Fase 3 Si risolve in funzione di x:

$$x \approx \sqrt{0,080 \times (1,8 \times 10^{-5})} = \pm 1,2 \times 10^{-3}$$

Si sceglie la radice positiva dell'equazione, perché x rappresenta una concentrazione (è uguale a $[H_3O^+]$ nella riga 3 della tabella dell'equilibrio):

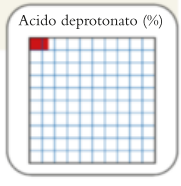
Fase 4 Da $x = [H_3O^+]$ e $pH = -\log [H_3O^+]$;

$$pH \approx -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$



Dall'Equazione 1b, percentuale di deprotonazione = $([H_3O^+]/ [HA]_{iniziale}) \times 100\%$, con $[HA]_{iniziale} = 0,080$,

$$\text{percentuale di deprotonazione} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,080} \times 100\% = 1,5\%$$



CONCLUSIONE Come anticipato, il pH è minore di 7 e la percentuale di deprotonazione è piccola. L'area in rosso nella griglia dell'ultima figura indica la percentuale delle molecole dell'acido deprotonate. Si può vedere che x è minore del 5% di 0,080, e quindi l'approssimazione $x \ll 0,080$ è valida. Essendo il pH < 6, è valida anche l'approssimazione secondo la quale è lecito ignorare l'autoprotolisi dell'acqua.

Autoesame 6D.1A Calcolate il pH e la percentuale di deprotonazione di una soluzione acquosa di acido lattico 0,50 M. Per la K_a vedi Tabella 6C.1.Verificate che le approssimazioni adottate siano valide.

[*Risposta*: 1,69; 4,1%]

Autoesame 6D.1B Calcolate il pH e la percentuale di deprotonazione di una soluzione acquosa di acido cloroacetico 0,22 M.Verificate che le approssimazioni adottate siano valide.

Esercizi correlati 6D.1, 6D.2

ESEMPIO 6D.2 **Calcolare K_a e pK_a di un acido debole a partire dal pH**

Benché esistano tabelle che riportano molti valori di pK_a di acidi deboli, potreste imbattervi in un acido sconosciuto o in un acido noto, ma a una temperatura per la quale il pK_a non è tabulato. In tal caso, potreste usare una procedura come questa per determinare i valori di K_a e di pK_a. Il pH della soluzione acquosa 0,010 M di un certo acido carbossilico è 2,95. Quali sono i suoi valori di K_a e di pK_a?

PREVISIONE Tutti gli acidi carbossilici sono acidi deboli, e quindi ci si attende $K_a \ll 1$.

STRATEGIA Si calcola dal pH la concentrazione degli ioni idronio e poi si determina il valore di K_a in base alla concentrazione di equilibrio dell'acido e a quella dello ione idronio.

Quali ipotesi dovete fare? Come nell'Esempio 6D.1, poiché pH < 6, si assume che l'autoprotolisi dell'acqua non contribuisca in modo significativo al pH della soluzione.

RISOLUZIONE L'equilibrio è

$$HA(aq) + H_3O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Da $[H_3O^+] = 10^{-pH}$,

$$[H_3O^+] = 10^{-2,95}\ mol{\cdot}L^{-1} = 0,0011\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Si scrivono le relazioni stechiometriche tra le concentrazioni di equilibrio.

$$[H_3O^+] = [A^-];\ [HA] = [HA]_{iniziale} - [H_3O^+]$$

Si usa K_a nella forma $K_a = [H_3O^+]^2/([HA]_{iniziale} - [H_3O^+])$ e si sostituiscono i dati.

$$K_a = \frac{(0,0011\ldots)^2}{0,010 - 0,0011\ldots} = 1,4\ldots \times 10^{-4}$$

Da $pK_a = -\log K_a$,

$$pK_a = -\log 1,4\ldots \times 10^{-4} = 3,85$$

CONCLUSIONE Come previsto, $K_a \ll 1$. (In questo caso, si tratta dell'acido mandelico, $C_6H_5CH(OH)COOH$, un antisettico.)

Autoesame 6D.2A Il pH di una soluzione acquosa 0,20 M di acido crotonico, C_3H_5COOH (sostanza utilizzata nelle ricerche farmacologiche e nella sintesi industriale della vitamina A) è 2,69. Calcolate K_a e pK_a dell'acido crotonico. [*Risposta*: $2,1 \times 10^{-5}$]

Autoesame 6D.2B Il pH di una soluzione acquosa 0,50 m dell'intermedio metabolico acido omogentisico è 2,35. Calcolate K_a e pK_a dell'acido omogentisico, $C_7H_5(OH)_2COOH$.

Esercizi correlati 6D.3, 6D.4

Per calcolare pH e percentuale di deprotonazione di una soluzione di acido debole si costruisce una tabella di equilibrio e si determina la molarità di H_3O^+ tramite la costante di acidità.

6D.2 Le soluzioni di basi deboli

Come per gli acidi deboli, quando una base debole, B, è disciolta in acqua l'equilibrio di trasferimento protonico si stabilisce molto rapidamente:

$$B(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (\mathbf{B})$$

con $K_b = [HB^+][OH^-]/[B]$. Spesso è utile conoscere la **percentuale di protonazione**, cioè la percentuale di molecole di base che sono state protonate:

$$\text{percentuale di protonazione} = \frac{\text{concentrazione di } HB^+}{\text{concentrazione iniziale di B}} \times 100\% = \frac{[HB^+]}{[B]_{iniziale}} \times 100\% \qquad (\mathbf{2})$$

Qui $[B]_{iniziale}$ indica la concentrazione iniziale (o formale) della base, cioè la sua concentrazione molare basata sull'assunto che non sia ancora avvenuta alcuna protonazione. La procedura per il calcolo del pH della soluzione di una base debole e della sua percentuale di protonazione è analoga a quella seguita per gli acidi deboli e viene descritta nell'inserto «In pratica…» 6D.2.

IN PRATICA… **6D.2 Come calcolare il pH della soluzione di una base debole**

Il fondamento concettuale

L'equilibrio di trasferimento protonico si instaura non appena la base debole è disciolta in acqua, per cui si può calcolare la concentrazione degli ioni ossidrile partendo da quella iniziale della base e dal valore della costante di basicità. Poiché gli ioni ossidrile sono in equilibrio con quelli idronio, si possono usare pOH e pK_w per ricavare il pH.

Il procedimento

Fase 1 Si scrive l'equilibrio di trasferimento protonico e si costruisce una tabella con colonne relative alla base B, all'acido coniugato della base, BH^+, e a OH^-. Nella prima riga si indicano le concentrazioni iniziali di ciascuna specie. In questa fase si ammette che non siano state ancora protonate molecole della base.

Si indicano le variazioni di concentrazione necessarie affinché la protonazione di B raggiunga l'equilibrio. Si assume che per effetto della protonazione la concentrazione della base diminuisca di x mol·L^{-1}. Dalla stechiometria della reazione si ricavano le altre variazioni in funzione di x.

Si scrivono le concentrazioni di equilibrio sommando la variazione di ciascuna concentrazione (seconda riga) al corrispondente valore iniziale (prima riga).

	B	HB^+	OH^-
Concentrazione iniziale	$[B]_{iniziale}$	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$[B]_{iniziale} - x$	x	x

Sebbene una variazione di concentrazione possa essere positiva (aumento) o negativa (diminuzione), la concentrazione in sé deve essere sempre positiva.

Fase 2 Si sostituiscono le concentrazioni di equilibrio nell'espressione di K_b.

Fase 3 Dal valore di K_b si deduce quello di x.

Il calcolo di x si può spesso semplificare, come si è spiegato nell'inserto «In pratica…» 6D.1. In questo caso, l'approssimazione è lecita quando il valore numerico di $[B]_{iniziale}$ è almeno 10^2 volte maggiore di K_b. Se il pH è inferiore a 8 (ma maggiore di 7), la base è così diluita oppure così debole che l'autoprotolisi dell'acqua contribuisce in modo significativo al pH. In questi casi, si devono usare i procedimenti descritti nel Capitolo 6F.

Fase 4 Si determina il pOH della soluzione da $pOH = -\log [OH^-] = -\log x$.

Fase 5 Si trova il pH dal pOH applicando l'Equazione 5 del Capitolo 6B, $pH + pOH = pK_w$ (con $pK_w = 14{,}00$ a 25 °C).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6D.3.

Come nell'inserto «In pratica…» 6D.1, pur potendosi calcolare il pH con il numero di cifre significative corrispondente ai dati, i risultati sono spesso considerevolmente meno affidabili.

ESEMPIO 6D.3 **Il calcolo del pH e della percentuale di protonazione di una base debole**

La metilammina, CH_3NH_2, è una base debole utilizzata come materia prima per la preparazione di alcuni farmaci. Se si prepara una soluzione acquosa di metilammina per l'impiego in una sintesi, è necessario conoscere il suo pH allo scopo di evitare reazioni collaterali indesiderate. Si calcolino il pH e la percentuale di protonazione di una soluzione acquosa di metilammina 0,20 M. La K_b di CH_3NH_2 è $3{,}6 \times 10^{-4}$.

PREVISIONE Poiché la metilammina è una base debole (come tutte le ammine), ci si aspetta pH > 7 e solo una modesta percentuale di protonazione.

STRATEGIA Si procede come nell'inserto «In pratica…» 6D.2.

Quali ipotesi dovete fare? Come nell'Esempio 6D.1, le assunzioni da fare inizialmente sono due, ma vanno entrambe verificate al termine dei calcoli. (1) La base è a tal punto debole che viene protonata in piccola parte, per cui la sua concentrazione di equilibrio è all'incirca uguale alla sua concentrazione iniziale. (2) L'autoprotolisi dell'acqua non contribuisce in modo significativo al pH della soluzione.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si scrive l'equilibrio di trasferimento protonico e la corrispondente tabella di equilibrio, con tutte le concentrazioni in moli per litro.

$$H_2O(l) + CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[CH_3NH_3^+]\,[OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$	OH^-
Concentrazione iniziale	0,20	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0{,}20 - x$	x	x

Fase 2 Si introducono nella costante di basicità le concentrazioni di equilibrio:

$$K_b = \frac{x \times x}{0{,}20 - x}$$

Poiché è probabile che x sia piccolo, nel senso di $x \ll 0{,}20$, si sostituisce $0{,}20 - x$ con $0{,}20$.

$$K_b \approx \frac{x^2}{0{,}20}$$

Fase 3 Si usa il valore di $K_b = 3{,}6 \times 10^{-4}$ per calcolare il valore di x:

$$x \approx \sqrt{0{,}20 \times (3{,}6 \times 10^{-4})} = \pm 8{,}5 \times 10^{-3}$$

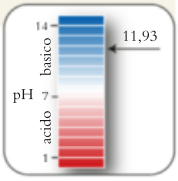
Si prende la radice positiva perché x appare anche nella tabella di equilibrio come una concentrazione (nella riga 3).

Fase 4 Si calcola il pOH della soluzione. Da $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, con $[\text{OH}^-] = x$,

$$\text{pOH} \approx -\log(8{,}5 \times 10^{-3}) = 2{,}07$$

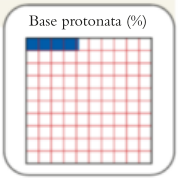
Fase 5 Si calcola il pH da $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$,

$$\text{pH} \approx 14{,}00 - 2{,}07 = 11{,}93$$



Dall'Equazione 2, con $[\text{HB}^+] = x$ e $[\text{B}]_{\text{iniziale}} = 0{,}20$, si ha:

$$\text{percentuale di protonazione} = \frac{8{,}5 \times 10^{-3}}{0{,}20} \times 100\% = 4{,}2\%$$



CONCLUSIONE Come anticipato, il pH è maggiore di 7 e la percentuale di protonazione, 4,2%, è piccola. Poiché $x = 8{,}5 \times 10^{-3}$, l'ipotesi che x sia $\ll 0{,}20$ è valida. Essendo il pH maggiore di 8, è valida anche l'ipotesi che questo equilibrio governi il pH e che si possa ignorare l'autoprotolisi.

Autoesame 6D.3A Calcolate il pH e la percentuale di protonazione della base $NH_2OH(aq)$ 0,15 M (soluzione acquosa di idrossilammina).

[*Risposta*: 9,61; 0,027%]

Autoesame 6D.3B Calcolate il pH e la percentuale di protonazione della base nicotina, $C_{10}H_{14}N_2(aq)$, 0,012 M.

Esercizi correlati 6D.5, 6D.6

Per calcolare il pH della soluzione di una base debole si costruisce una tabella di equilibrio ricavando il pOH dal valore di K_b e trasformandolo in pH tramite la relazione pH + pOH = 14,00.

6D.3 Il pH di soluzioni saline

In *Fondamenti* J abbiamo visto che la neutralizzazione di un acido a opera di una base (o viceversa) dà origine a un sale. Tuttavia, se si misura il pH di una soluzione salina, in generale si trova che essa non ha il valore «neutro» (pH = 7). Per esempio, neutralizzando $CH_3COOH(aq)$ 0,3 M con NaOH(aq) 0,3 M, la soluzione risultante di acetato di sodio presenta pH = 9,0. Com'è possibile? La teoria di Brønsted-Lowry offre la spiegazione dell'apparente paradosso, in quanto attribuisce agli ioni carattere acido o basico. Lo ione acetato, $CH_3CO_2^-$, per esempio, è una base e lo ione ammonio, NH_4^+, un acido, per cui il pH della soluzione di un sale dipende dall'acidità o basicità relative dei suoi ioni.

Tabella 6D.1

Carattere acido e valori di K_a di alcuni cationi comuni in acqua*

Carattere	Esempi	K_a	pK_b
Acido			
Acidi coniugati di basi deboli	Ione anilinio, $C_6H_5NH_3^+$	$2{,}3 \times 10^{-5}$	4,64
	Ione piridinio, $C_5H_5NH^+$	$5{,}6 \times 10^{-6}$	5,24
	Ione ammonio, NH_4^+	$5{,}6 \times 10^{-10}$	9,25
	Ione metilammonio, $CH_3NH_3^+$	$2{,}8 \times 10^{-11}$	10,56
Cationi metallici piccoli e a carica elevata	$Fe^{3+}(aq)$ come $Fe(H_2O)_6^{3+}$	$3{,}5 \times 10^{-3}$	2,46
	$Cr^{3+}(aq)$ come $Cr(H_2O)_6^{3+}$	$1{,}3 \times 10^{-4}$	3,89
	$Al^{3+}(aq)$ come $Al(H_2O)_6^{3+}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$	4,85
	$Cu^{2+}(aq)$ come $Cu(H_2O)_6^{2+}$	$3{,}2 \times 10^{-8}$	7,49
	$Ni^{2+}(aq)$ come $Ni(H_2O)_6^{2+}$	$9{,}3 \times 10^{-10}$	9,03
	$Fe^{2+}(aq)$ come $Fe(H_2O)_6^{2+}$	8×10^{-11}	10,1
Neutro			
Cationi dei gruppi 1 e 2; cationi metallici a carica +1	$Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ag^+$		
Basico	Nessuno		

* Come nella Tabella 6C.1, i valori di pK_a hanno più cifre significative di quelle esposte, e i valori di K_a sono stati calcolati da questi valori più precisi.

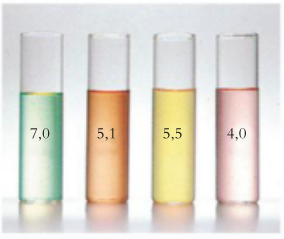


Figura 6D.1 Queste quattro soluzioni mostrano quanto possano essere significativamente acidi i cationi idrati. Da sinistra a destra le provette contengono acqua pura, $Al_2(SO_4)_3$(aq) 0,1 M, $Ti_2(SO_4)_3$(aq) 0,1 M, e CH_3COOH(aq) 0,1 M. Tutte e quattro le provette contengono qualche goccia di indicatore universale, che vira dal verde per le soluzioni neutre, passando al giallo e poi al rosso con il crescere dell'acidità. Le cifre sovrastampate indicano il pH di ciascuna delle soluzioni. (W. H. Freeman, foto di Ken Karp.)

La Tabella 6D.1 elenca alcuni cationi che in acqua si comportano da acidi. Essi rientrano in quattro categorie generali.

- Tutti i cationi che costituiscono gli acidi coniugati di basi deboli danno luogo a soluzioni acide.

Gli acidi coniugati di basi deboli, per esempio NH_4^+, agiscono da donatori di protoni, per cui ci si deve attendere che formino soluzioni acide.

- I cationi metallici di piccole dimensioni e di carica elevata, che possono agire in acqua da acidi di Lewis, come Al^{3+} e Fe^{3+}, danno soluzioni acide, anche se di per sé i cationi non hanno ioni idrogeno da cedere (Figura 6D.1).

I protoni provengono dalle molecole di acqua che in soluzione idratano questi cationi metallici (Figura 6D.2). Le molecole di acqua fungono da basi di Lewis, condividendo elettroni con il catione metallico in legami covalenti coordinati (Capitolo 2C). Questa parziale cessione di elettroni indebolisce i legami O—H, consentendo che dalle molecole di acqua si distacchino uno o più ioni idrogeno. I cationi di dimensioni piccole e di carica elevata esercitano sugli elettroni l'attrazione più intensa, quindi danno origine alle soluzioni più acide.

- I cationi dei metalli appartenenti ai gruppi 1 e 2, al pari di quelli di carica +1 appartenenti ad altri gruppi, sono acidi di Lewis talmente deboli che gli ioni idrati non si comportano da acidi di Brønsted.

Questi cationi metallici sono troppo grandi o hanno carica troppo esigua per esercitare un apprezzabile effetto polarizzante sulle molecole di acqua idratanti che li attorniano, quindi queste non cedono facilmente i loro protoni. Di tali cationi si parla alle volte come di «cationi neutri», in quanto hanno poco effetto sul pH.

- Non esistono cationi basici.

I cationi non possono accettare protoni, poiché la loro carica positiva respinge quella dei protoni entranti, anch'essa positiva.

La Tabella 6D.2 riporta le proprietà di comuni anioni in soluzione.

- Pochissimi anioni che contengono idrogeno danno luogo a soluzioni acide.

Gli ioni metallici contengono ovviamente protoni come costituenti dei loro nuclei, ma tali protoni sono legati da forze nucleari forti e non possono essere persi in un processo chimico.

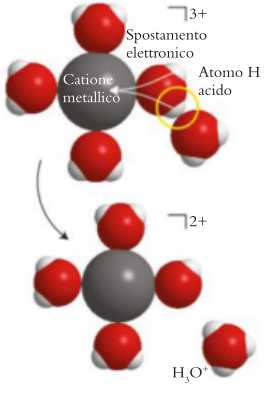


Figura 6D.2 Nell'acqua i cationi metallici (qui, un generico ione 3+, come Al^{3+}) vengono idratati da molecole di acqua che possono agire da acidi di Brønsted. Per semplicità si rappresentano qui quattro sole molecole di H_2O, ma un catione metallico di norma ne lega sei. L'acidità degli ioni scaturisce dal trasferimento di uno ione idrogeno da una molecola di acqua di idratazione a una molecola di acqua in soluzione.

Tabella 6D.2
Carattere acido e basico di alcuni anioni comuni in acqua

Carattere	Esempi
Acido	
Pochissimi	HSO_4^-, $H_2PO_4^-$
Neutro	
Basi coniugate di acidi forti	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-
Basico	
Basi coniugate di acidi deboli	F^-, O^{2-}, OH^-, S^{2-}, HS^-, CN^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_2^-, $CH_3CO_2^-$, altri ioni carbossilato

È difficile che un protone, positivo, abbandoni un anione, negativo. Tra i pochi anioni che si comportano da acidi (deboli) ricordiamo $H_2PO_4^-$ e HSO_4^-.

- Tutti gli anioni che costituiscono basi coniugate di acidi deboli producono soluzioni basiche.

L'acido formico, per esempio, HCOOH, presente nel veleno delle formiche, è un acido debole, quindi lo ione formiato si comporta da base in acqua:

$$H_2O(l) + HCO_2^-(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Gli ioni formiato e gli altri ioni elencati nell'ultima riga della Tabella 6D.2 agiscono da basi in ambiente acquoso.

- Gli anioni degli acidi forti, tra i quali si annoverano Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- e ClO_4^-, sono basi così deboli da non potere esercitare effetti significativi sul pH delle soluzioni.

Questi anioni sono considerati «neutri» in acqua.

Per stabilire se una soluzione salina sia acida, basica o neutra, occorre considerare sia il catione sia l'anione. Innanzitutto si esaminerà l'anione per appurare se si tratti della base coniugata di un acido debole; se l'anione non è né acido né basico, si esaminerà il catione per vedere se si tratti di ione metallico acido o dell'acido coniugato di una base debole. Se uno ione è acido e l'altro basico, come in NH_4F, allora il pH dipenderà dalla reazione di entrambi i tipi di ioni con l'acqua, e sarà necessario prendere in considerazione i due equilibri, come vedremo nel Capitolo 6F.

Autoesame 6D.4A Riferendovi alle Tabelle 6D.1 e 6D.2 stabilite se le soluzioni acquose dei sali (a) $Ba(NO_2)_2$, (b) $CrCl_3$, (c) NH_4NO_3 sono acide, neutre, o basiche.

[*Risposta*: (a) Basica; (b) acida; (c) acida]

Autoesame 6D.4B Stabilite se le soluzioni acquose dei sali (a) Na_2CO_3, (b) $AlCl_3$, (c) KNO_3 sono acide, neutre, o basiche.

Per calcolare il pH di una soluzione salina ci serviremo del procedimento basato sulla tabella di equilibrio e descritto negli inserti «In pratica…» 6D.1 e 6D.2: secondo la teoria di Brønsted, un catione acido è semplicemente un altro acido debole e un anione basico è semplicemente un'altra base debole. Tuttavia spesso bisogna, prima di tutto, calcolare la K_a o la K_b dello ione acido o basico. Gli Esempi 6D.4 e 6D.5 illustrano il procedimento.

ESEMPIO 6D.4 **Il calcolo del pH di una soluzione salina contenente un catione acido**

State lavorando nel pronto soccorso di un ospedale; un paziente con l'influenza ha sviluppato un'alcalosi metabolica, una condizione caratterizzata da un pH ematico troppo elevato. Avete a disposizione una soluzione di cloruro di ammonio, che viene impiegata per abbassare il pH dei pazienti che soffrono di alcalosi, ma prima di utilizzarla dovete conoscerne il pH. Calcolate il pH di $NH_4Cl(aq)$ 0,15 M a 25 °C.

PREVISIONE Dato che NH_4^+ è un acido debole e Cl^- è uno ione neutro, il pH dovrebbe essere < 7.

STRATEGIA La soluzione va trattata alla stregua di una soluzione di acido debole, utilizzando la tabella di equilibrio illustrata nell'inserto «In pratica…» 6D.1 per valutare la composizione e, da qui, il pH. Si comincia scrivendo l'equazione chimica relativa al trasferimento protonico verso l'acqua e l'espressione di K_a. Se non si dispone del valore di K_a, lo si ricaverà da quello della base coniugata (K_b), applicando l'Equazione 4a del Capitolo 6C ($K_a = K_w/K_b$). La concentrazione iniziale del catione acido è uguale alla concentrazione del catione che il sale produrrebbe se il catione trattenesse tutti i suoi protoni acidi.

Quali ipotesi dovete fare? Assumete che: (1) il grado di deprotonazione sia così piccolo che la concentrazione di NH_4^+ resti pressoché invariata, e che (2) l'autoprotolisi dell'acqua non influisca significativamente sul pH della soluzione. Al termine dei calcoli, verificate la validità di queste ipotesi.

RISOLUZIONE

Fase 1 L'equilibrio da considerare per l'acido NH_4^+ è

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Nella Tabella 6C.2 troviamo $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$ per NH_3. Si costruisce la seguente tabella di equilibrio, esprimendo le concentrazioni in moli per litro:

	NH_4^+	H_3O^+	NH_3
Concentrazione iniziale	0,15	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0{,}15 - x$	x	x

Da $K_a = K_w/K_b$,

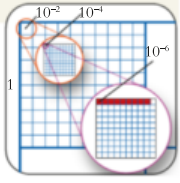
$$K_a = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}5\ldots \times 10^{-10}$$

Fase 2 Si introducono nella K_a le concentrazioni di equilibrio e si assume che $x \ll 0{,}15$:

$$K_a = \frac{x \times x}{0{,}15 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}15}$$

Fase 3 Si pone $K_a = 5{,}5\ldots \times 10^{-10}$ e si risolve in funzione di x:

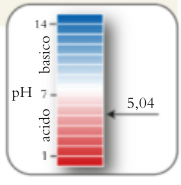
$$x \approx \sqrt{0{,}15 \times (5{,}5\ldots \times 10^{-10})} = \pm 9{,}1\ldots \times 10^{-6}$$



Dato che $x = [H_3O^+]$, che è una concentrazione, si prende solo la radice positiva.

Fase 4 Si calcola il pH da $pH = -\log [H_3O^+]$, con $[H_3O^+] = x$

$$pH \approx -\log(9{,}1\ldots \times 10^{-6}) = 5{,}04$$



CONCLUSIONE Come previsto, il pH è minore di 7. L'approssimazione che x sia minore del 5% di 0,15 è valida (per un ampio margine). La concentrazione di H_3O^+ (9,1 μmol·L^{-1}) è sostanzialmente maggiore di quella generata dall'autoprotolisi dell'acqua (0,10 μmol·L^{-1}), per cui è lecito ignorare quest'ultimo contributo (anche se di stretta misura).

Autoesame 6D.5A Calcolate il pH della soluzione acquosa di cloruro di metilammonio, $CH_3NH_3Cl(aq)$ 0,10 M; il catione è $CH_3NH_3^+$.

[*Risposta*: 5,78]

Autoesame 6D.5B Calcolate il pH di $NH_4NO_3(aq)$ 0,10 M.

Esercizi correlati 6D.15, 6D.16, 6D.19 6D.20

ESEMPIO 6D.5 **Il calcolo del pH di una soluzione salina contenente un anione basico**

L'acetato di calcio, $Ca(CH_3CO_2)_2(aq)$, è impiegato per trattare pazienti con insufficienza renale, che determina livelli elevati di ioni fosfato nel sangue. Il calcio si lega agli ioni fosfato, che così possono essere escreti. Se state utilizzando dell'acetato di calcio per questo scopo, è importante che conosciate il pH della soluzione, per evitare complicanze nella terapia. Calcolate il pH di $Ca(CH_3CO_2)_2(aq)$ 0,15 M a 25 °C.

PREVISIONE Lo ione $CH_3CO_2^-$ è la base coniugata di un acido debole, per cui la soluzione sarà basica e vi dovete attendere un pH > 7.

STRATEGIA Si applica il procedimento dell'inserto «In pratica…» 6D.2 assumendo come concentrazione iniziale della base quella del sale originariamente aggiunto. Occorre la K_b dell'anione basico, che si può ricavare dalla K_a dell'acido coniugato. Si converte il pOH in pH usando l'Equazione 5b del Capitolo 6B (pH + pOH = 14,00).

Quali ipotesi dovete fare? Come per l'Esempio 6D.2, si fanno due assunzioni iniziali: (1) poiché la protonazione della base debole è piccola, la concentrazione degli ioni acetato conserva il suo valore iniziale; (2) l'autoprotolisi dell'acqua non influisce significativamente sul pH della soluzione. Non dimenticate di verificare la validità di queste assunzioni al termine dei calcoli.

RISOLUZIONE

Fase 1 L'equilibrio del trasferimento protonico per la base $CH_3CO_2^-$ è

$$H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]}$$

La concentrazione iniziale di $CH_3CO_2^-$ è $2 \times 0{,}15\ mol \cdot L^{-1} = 0{,}30\ mol \cdot L^{-1}$, in quanto ciascuna unità formula del sale fornisce due ioni $CH_3CO_2^-$. La Tabella 6C.1 riporta per CH_3COOH $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Per prima cosa si costruisce la tabella dell'equilibrio:

	$CH_3CO_2^-$	CH_3COOH	OH^-
Concentrazione iniziale	0,30	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0{,}30 - x$	x	x

Si trova K_b di $CH_3CO_2^-$ da $K_b = K_w/K_a$:

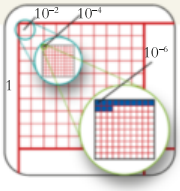
$$K_b = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}5\ldots \times 10^{-10}$$

Fase 2 Si introducono in K_b le concentrazioni di equilibrio e si assume che $x \ll 0{,}30$:

$$K_b = \frac{x \times x}{0{,}30 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}30}$$

Fase 3 Si pone $K_b = 5{,}5\ldots \times 10^{-10}$ e si risolve in funzione di x:

$$x \approx \sqrt{0{,}30 \times (5{,}5\ldots \times 10^{-10})} = \pm 1{,}29\ldots \times 10^{-5}$$



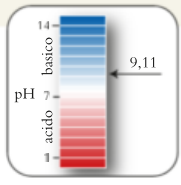
Poiché $x = [OH^-]$ è una concentrazione, si prende la radice positiva.

Fase 4 Si trova pOH da $pOH = -\log [OH^-]$, con $[OH^-] = x$:

$$pOH \approx -\log(1{,}29 \times 10^{-5}) = 4{,}89$$

Fase 5 Si calcola il pH da $pH = pK_w - pOH$:

$$pH \approx 14{,}00 - 4{,}89 = 9{,}11$$



CONCLUSIONE Come previsto, il pH è maggiore di 7. Dato che $x = 1{,}29\ldots \times 10^{-5}$, l'assunto $x \ll 0{,}30$ è valido. Inoltre, poiché il pH è al di fuori della «zona pericolosa» che cade tra 7 e 8 per una base in ambiente acquoso, è lecito ignorare il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua.

Autoesame 6D.6A Calcolate il pH del benzoato di potassio, $KC_6H_5CO_2$(aq) 0,10 M; vedi Tabella 6C.1 per i dati necessari.

[*Risposta*: 8,59]

Autoesame 6D.6B Calcolate il pH di KF(aq) 0,020 M; vedi Tabella 6C.1 per i dati necessari.

Esercizi correlati 6D.17, 6D.18

I sali che contengono l'acido coniugato di una base debole danno luogo a soluzioni acquose acide; altrettanto fanno i sali che contengono cationi metallici piccoli di carica elevata. I sali che contengono la base coniugata di un acido debole forniscono soluzioni acquose basiche.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che il pH di una soluzione acquosa può essere calcolato a partire dalla concentrazione nota di acido o di base e dalle costanti K_a o K_b. Viceversa, avete visto come determinare la costante di equilibrio misurando il pH di una soluzione a concentrazione nota di acido o di base. Avete anche imparato in che modo il pH di una soluzione salina dipenda dalle caratteristiche acide o basiche degli ioni in soluzione e avete visto come calcolare il pH, data la concentrazione iniziale di un acido, di una base o di un sale.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il pH di soluzioni di acidi deboli e di basi deboli, e determinare la percentuale di deprotonazione e di protonazione, rispettivamente (Esempi 6D.1 e 6D.3).
- ☐ **2.** Utilizzare il valore di pH misurato in una soluzione a concentrazione nota per determinare una costante di acidità (Esempio 6D.2).
- ☐ **3.** Prevedere se la soluzione di un sale sarà acida, basica o neutra (Autoesame 6D.4A).
- ☐ **4.** Calcolare il pH di soluzioni saline contenenti ioni acidi o basici (Esempi 6D.4 e 6D.5).

CAPITOLO 6D Esercizi

Per i valori di K_a e di K_b fate riferimento alle Tabelle 6C.1 e 6C.2. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6D.1 Calcolate pH, pOH e percentuale di deprotonazione di ognuna delle seguenti soluzioni acquose: (a) CH_3COOH(aq) 0,20 M; (b) CCl_3COOH(aq) 0,20 M; (c) HCOOH (aq) 0,20 M. (d) Spiegate le differenze di pH in base alla struttura molecolare.

6D.2 L'acido lattico si produce nel muscolo durante l'attività fisica. Calcolate pH, pOH e percentuale di deprotonazione delle seguenti soluzioni acquose di acido lattico, $CH_3CH(OH)COOH$: (a) 0,11 M; (b) $3{,}7 \times 10^{-3}$ M; (c) $8{,}2 \times 10^{-5}$ M.

6D.3 (a) Il pH misurato nella soluzione 0,10 M di $HClO_2$(aq) è risultato 1,2. Quali sono i valori di K_a e di pK_a dell'acido cloroso? (b) Il pH misurato in una soluzione acquosa 0,10 M di propilammina, $C_3H_7NH_2$, è risultato 11,86. Quali sono i valori di K_b e di pK_b della propilammina?

6D.4 (a) Il pH misurato in una soluzione di HNO_2(aq) 0,015 M è risultato 2,63. Quali sono i valori di K_a e di pK_a dell'acido nitroso? Si è misurato il pH della butilammina, $C_4H_9NH_2$(aq), 0,10 M in 12,04. Quali sono i valori di K_b e di pK_b della butilammina?

6D.5 Calcolate pH, pOH e percentuale di protonazione del soluto in ognuna delle seguenti soluzioni acquose: (a) NH_3(aq) 0,057 M; (b) NH_2OH(aq) 0,162 M; (c) $(CH_3)_3N$(aq) 0,35 M; (d) codeina 0,0073 M, sapendo che il pK_a del suo coniugato è 8,21.

6D.6 Calcolate pOH, pH e percentuale di protonazione del soluto in ognuna delle seguenti soluzioni acquose: (a) C_5H_5N(aq) 0,082 M, piridina; (b) $C_{10}H_{14}N_2$(aq) 0,0103 M, nicotina; (c) chinina acquosa 0,060 M, sapendo che il pK_a del suo acido coniugato è 8,52; (d) stricnina acquosa 0,045 M, sapendo che la K_a del suo acido coniugato è $5{,}49 \times 10^{-9}$.

6D.7 Stabilite la concentrazione iniziale dell'acido o della base debole in ognuna delle seguenti soluzioni acquose: (a) HClO a pH 4,60; (b) idrazina, NH_2NH_2, a pH 10,20.

6D.8 Stabilite la concentrazione iniziale dell'acido o della base debole in ognuna delle seguenti soluzioni acquose: (a) HClO a pH 5,4; (b) piridina, C_5H_5N, a pH 8,8.

6D.9 La percentuale di deprotonazione dell'acido benzoico in una soluzione 0,110 M è 2,4%. Qual è il pH della soluzione e quale la K_a dell'acido?

6D.10 Una soluzione acquosa di metilammina (CH_3NH_2) al 35,0% in massa ha densità 0,85 g·cm^{-3}. (a) Rappresentate la struttura di Lewis della molecola e del suo acido coniugato. (b) Diluendo 80,0 mL della soluzione data fino a 300,0 mL, quale sarà il pH della soluzione risultante?

6D.11 Stabilite se la soluzione acquosa di ognuno dei seguenti sali ha pH maggiore, minore o uguale a 7. Se pH > 7 o pH < 7, scrivete un'equazione chimica che giustifichi la vostra risposta. (a) NH_4Br; (b) Na_2CO_3; (c) KF; (d) KBr; (e) $AlCl_3$; (f) $Cu(NO_3)_2$.

6D.12 Stabilite se la soluzione acquosa di ognuno dei seguenti sali ha pH maggiore, minore o uguale a 7. Se pH > 7 o pH < 7, scrivete un'equazione chimica che giustifichi la vostra risposta. (a) $K_2C_2O_4$, ossalato di potassio; (b) $Ca(NO_3)_2$; (c) CH_3NH_3Cl, cloridrato di metilammina; (d) K_3PO_4; (e) $FeCl_3$; (f) C_5H_5NHCl, cloruro di piridinio.

6D.13 Disponete le seguenti soluzioni in ordine di pH crescente: (a) HCl(aq) $1,0 \times 10^{-5}$ M; (b) CH_3NH_3Cl(aq) 0,20 M; (c) CH_3COOH(aq) 0,20 M; (d) $C_6H_5NH_2$(aq) 0,20 M. Motivate la vostra risposta.

6D.14 Disponete le seguenti soluzioni in ordine di pH crescente: (a) NaOH (aq) $1,0 \times 10^{-5}$ M; (b) $NaNO_2$(aq) 0,20 M; (c) NH_3(aq) 0,20 M; (d) NaCN(aq) 0,20 M. Motivate la vostra risposta.

6D.15 Calcolate il pH di ognuna delle seguenti soluzioni: (a) NH_4Cl(aq) 0,19 M; (b) $AlCl_3$(aq) 0,055 M;

6D.16 Calcolate il pH di ognuna delle seguenti soluzioni: (a) CH_3NH_3Cl(aq) 0,15 M; (b) $FeCl_3$(aq) 0,063 M.

6D.17 Calcolate il pH di ognuna delle seguenti soluzioni: (a) $NaCH_3CO_2$(aq) 0,63 M; (b) KCN(aq) 0,65 M.

6D.18 Calcolate il pH di ognuna delle seguenti soluzioni: (a) Na_2SO_3(aq) 0,015 M; (b) NaF(aq) 0,0086 M.

6D.19 Si discioglie in acqua un campione di 15,5 g di CH_3NH_3Cl, ottenendo 450 mL di soluzione. Qual è il pH della soluzione?

6D.20 Si discioglie in acqua un campione di 7,8 g di $C_5H_5NH_3Cl$, ottenendo 350 mL di soluzione. Determinate la percentuale di deprotonazione dei cationi.

6D.21 Durante l'analisi di un acido incognito HA, si è trovato che il pH di una soluzione 0,010 M del suo sale sodico era pari a 10,35. Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6C.1 per identificare l'acido.

6D.22 Durante l'analisi di una base incognita B, si è trovato che il pH di una soluzione 0,10 M del suo sale nitrato era pari a 3,13. Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6C.2 per identificare la base.

CAPITOLO **6E**

Gli acidi e le basi poliprotici

Come possiamo prevedere il pH di una soluzione?

In che modo questi concetti si applicano alle specie poliprotiche?

Capitolo 6D Il pH delle soluzioni acquose → **Capitolo 6E** Gli acidi e le basi poliprotici

Definiamo **acido poliprotico** un composto che può cedere più di un protone. Molti acidi comuni hanno struttura poliprotica: tra di essi l'acido solforico, H_2SO_4, l'acido carbonico, H_2CO_3, capaci entrambi di cedere due protoni, e l'acido fosforico, H_3PO_4, che può cederne tre. Nei sistemi biologici gli acidi poliprotici svolgono un ruolo decisivo; molti enzimi possono essere considerati acidi poliprotici che espletano le funzioni vitali cedendo un protone dopo l'altro. Una **base poliprotica** è una specie che è in grado di accettare più di un protone; tra gli esempi ricordiamo gli anioni CO_3^{2-} e SO_3^{2-}, capaci di accettare due protoni, e lo ione PO_4^{3-}, capace di accettarne tre.

Riflessione Ritenete che le deprotonazioni successive di un acido poliprotico originino acidi via via più forti o più deboli?

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Molti acidi di importanza biologica e ambientale possono donare più di un protone. Quando si lavora con questi sistemi, è necessario sapere come si calcola il pH e come si determina la concentrazione di tutti gli ioni presenti in soluzione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari le proprietà di acidi e basi deboli (Capitolo 6C) e i relativi calcoli all'equilibrio (Capitolo 6D).

6E.1 Il pH di una soluzione di acido poliprotico

L'acido carbonico è un importante componente dell'ambiente naturale, che si forma ogni volta che il diossido di carbonio si discioglie nell'acqua. Di fatto, gli oceani assicurano uno dei meccanismi decisivi per mantenere costante la concentrazione atmosferica del diossido di carbonio. L'acido carbonico prende parte a due equilibri successivi di trasferimento dei protoni:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 5{,}6 \times 10^{-11}$$

La base coniugata di H_2CO_3 del primo equilibrio, lo ione HCO_3^-, funge da acido nel secondo, e questo ione produce a sua volta una propria base coniugata, CO_3^{2-}.

Gli acidi poliprotici cedono i protoni l'uno dopo l'altro, con le successive costanti di acidità che diminuiscono significativamente, in genere secondo un fattore di 10^3 per ogni protone perso: $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}\ldots$ (Tabella 6E.1). La diminuzione appare logica: in virtù dell'attrazione tra cariche opposte è più difficile che venga ceduto un protone, positivo, da parte di uno ione negativo (per esempio HCO_3^-) che non dalla molecola originale, neutra (H_2CO_3). L'acido solforico, per esempio, è un acido forte, e H_2SO_4 cede il primo protone for-

Tabella 6E.1
Costanti di acidità di alcuni acidi poliprotici a 25 °C

Acido	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
Acido solforico, H_2SO_4	forte		$1{,}2 \times 10^{-2}$	1,92		
Acido ossalico, $(COOH)_2$	$5{,}9 \times 10^{-2}$	1,23	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19		
Acido solforoso, H_2SO_3	$1{,}5 \times 10^{-2}$	1,81	$1{,}2 \times 10^{-7}$	6,91		
Acido fosforoso, H_3PO_3	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	$2{,}6 \times 10^{-7}$	6,59		
Acido fosforico, H_3PO_4	$7{,}6 \times 10^{-3}$	2,12	$6{,}2 \times 10^{-8}$	7,21	$2{,}1 \times 10^{-13}$	12,68
Acido tartarico, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	$6{,}0 \times 10^{-4}$	3,22	$1{,}5 \times 10^{-5}$	4,82		
Acido carbonico, H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	6,37	$5{,}6 \times 10^{-11}$	10,25		
Acido solfidrico, H_2S	$1{,}3 \times 10^{-7}$	6,89	$7{,}1 \times 10^{-15}$	14,15		

nendo la base coniugata, lo ione idrogenosolfato, HSO_4^-; questo ione, invece, è un acido relativamente debole.

L'acido solforico è l'unico acido poliprotico comune per cui la prima deprotonazione possa essere considerata completa; la seconda aggiunge poco alla concentrazione di H_3O^+, per cui il pH complessivo sarà appena un po' inferiore rispetto a quello dovuto alla sola prima deprotonazione. Per esempio, in $H_2SO_4(aq)$ 0,010 M la prima deprotonazione è totale:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Ne risulta una concentrazione di H_3O^+ uguale a quella iniziale dell'acido, 0,010 mol·L^{-1}, valore che corrisponde a pH = 2,0. Tuttavia anche la base coniugata, HSO_4^-, contribuisce con una parte dei propri protoni, per cui è necessario tener conto del secondo equilibrio di trasferimento protonico:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_a = 0{,}012$$

Il valore di equilibrio della concentrazione di ioni idronio si ottiene da

$$\overbrace{K_{a2}}^{0{,}012} = \frac{\overbrace{[H_3O^+]}^{0{,}010+x}\,\overbrace{[SO_4^{2-}]}^{x}}{\underbrace{[HSO_4^-]}_{0{,}010-x}} = \frac{(0{,}010 + x) \times x}{0{,}010 - x}$$

La risoluzione dell'equazione quadratica fornisce $x = 4{,}3 \times 10^{-3}$, $[H_3O^+] = (0{,}0010 + x)$ mol·L^{-1} = 0,014 mol·L^{-1}, e pH = 1,9, che è leggermente inferiore al pH = 2,0 che avevamo calcolato considerando solamente la prima deprotonazione.

Autoesame 6E.1A Calcolate il pH di $H_2SO_4(aq)$ 0,050 M.

[*Risposta*: 1,23]

Autoesame 6E.1B Calcolate il pH di $H_2SO_4(aq)$ 0,10 M.

Fatta eccezione per l'acido solforico (e per pochissimi altri casi), per calcolare il pH di un acido poliprotico ci si limita a operare su K_{a1} e a considerare la sola deprotonazione primaria; in altri termini si tratta l'acido alla stregua di una specie monoprotica debole (vedi «In pratica…» 6D.1). Le deprotonazioni successive hanno luogo, ma in tutti i casi in cui K_{a2} è all'incirca minore di $K_{a1}/1000$ non influiscono sul pH in misura apprezzabile e possono essere trascurate.

Se i valori di K_{a1} e K_{a2} per un acido poliprotico sono vicini tra loro, i calcoli sono più complicati perché bisogna considerare entrambi gli equilibri.

Il pH di un acido poliprotico, le cui deprotonazioni sono tutte deboli, si calcola considerando esclusivamente il primo equilibrio di deprotonazione e assumendo che le deprotonazioni successive siano prive di importanza. Fa eccezione l'acido solforico, unico acido poliprotico comune che si comporti da acido forte alla prima deprotonazione.

6E.2 Le soluzioni di sali degli acidi poliprotici

La base coniugata di un acido poliprotico è necessariamente anfiprotica (Capitolo 6A), potendo agire sia da acido sia da base; essa può infatti cedere l'atomo di idrogeno acido rimanente oppure accettare un atomo di idrogeno ricostituendo l'acido originale. Per fare un esempio, lo ione idrogenosolfuro, HS^-, agisce in acqua sia da acido sia da base:

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 7{,}1 \times 10^{-15};\ pK_{a2} = 14{,}15$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_{b1} = K_w/K_{a1} = 7{,}7 \times 10^{-8};\ pK_{b1} = 7{,}11$$

Fanno eccezione HSO_4^-, base estremamente debole, e HPO_4^{2-}, che non agisce da acido in quanto il suo protone non ha, appunto, carattere acido (Capitolo 6C).

Dato che HS^- è anfiprotico, non è immediatamente evidente se la soluzione in acqua di un suo sale, poniamo NaHS, sia acida grazie al carattere acido di HS^-, oppure basica, a causa del carattere basico dello stesso anione. Tuttavia, possiamo usare i valori di pK_a e pK_b dello ione HS^- per concludere che:

- il pK_{a2} di H_2S (il pK_a di HS^-) è grande (14,52), e ciò implica che sia un acido molto debole; la sua base coniugata, S^{2-}, è quindi ragionevolmente forte e il suo carattere basico risulta predominante, per cui pH > 7;

- il pK_{a1} di H_2S ha un valore intermedio (6,89); di conseguenza, il pK_{b1} di HS^- ha anch'esso un valore intermedio (7,11) e ciò significa che questo ione è una base ragionevolmente forte; questo conferma che pH > 7.

Questo ragionamento fa supporre che il pH sarà elevato se sono grandi sia pK_{a1} sia pK_{a2}. In effetti, sulla base di qualche ragionevole assunto, risulta che il pH della soluzione, in generale, è

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad (1)$$

dove, per un anione di formula HA^- (come HS^-), K_{a1} è la prima costante di acidità dell'acido «progenitore» H_2A (in questo esempio, H_2S) e K_{a2} è la seconda costante di acidità di H_2A, che è la costante di acidità di HA^- stesso. Questa formula è utilizzabile a patto che $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$ (e le analoghe condizioni per altri sali), dove S è la concentrazione iniziale (analitica o formale) del sale. Se i precedenti criteri non sono soddisfatti, bisogna applicare una formula molto più complicata (Approfondimento 6D).

ESEMPIO 6E.1 **Calcolare il pH della soluzione di un sale anfiprotico**

I sali sono spesso impiegati per creare soluzioni con valori specifici di pH. Supponete di dover preparare una soluzione salina con un pH di circa 4,5 e di avere a disposizione il diidrogenofosfato di sodio, NaH_2PO_4, e il sodio citrato, $Na_2HC_6H_5O_7$. Quale dei due scegliete di usare? Calcolate il pH di (a) NaH_2PO_4(aq) 0,20 M; (b) $Na_2HC_6H_5O_7$(aq) 0,20 M. Per l'acido citrico, $pK_{a2} = 5,95$ e $pK_{a3} = 6,39$.

PREVISIONE Entrambi i sali hanno anioni acidi, e quindi vi dovete aspettare un pH inferiore a 7 ma superiore al valore di pH che avrebbe una soluzione 0,20 M di un acido forte, cioè 0,7.

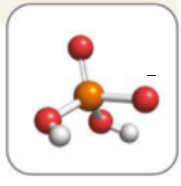
STRATEGIA Bisogna verificare che $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$; se queste condizioni sono soddisfatte, si applica l'Equazione 1. Vi occorrono i pK_a degli acidi appropriati. Per una specie diprotica H_2A^- (come $H_2PO_4^-$), si devono considerare i pK_a di H_3A (il pK_{a1} di H_3A) e di H_2A^- (il pK_{a2} di H_3A). Per una specie monoprotica HA^{2-} (come $HC_6H_5O_7^{2-}$), occorrono i pK_a di H_2A^- (il pK_{a2} di H_3A) e di HA^{2-} (il pK_{a3} di H_3A). Si usa l'Equazione 1 nella forma $pH = 1/2\,(pK_{a2} + pK_{a3})$.

RISOLUZIONE (a) Per $H_2PO_4^-$, vi servono i pK_a di H_3PO_4 (il pK_{a1} di H_3PO_4) e di $H_2PO_4^-$ (il pK_{a2} di H_3PO_4): $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$, perciò $pK_{a1} = 2,12$ e $pK_{a2} = 7,21$; pertanto, nel caso della soluzione di $H_2PO_4^-$,

Si verifica che $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$:

$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-8}} = 1,6 \times 10^{-7}, \quad \text{quindi } S \gg K_w/K_{a2}$$

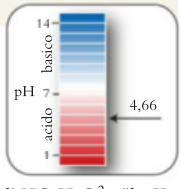
$$S = 0,20, \quad K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}, \quad \text{quindi } S \gg K_{a1}$$



Perciò, l'uso dell'Equazione 1 è lecito.

Da $pH = 1/2\,(pK_{a1} + pK_{a2})$,

$$pH = \tfrac{1}{2}\,(2,12 + 7,21) = 4,66$$

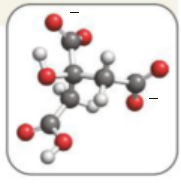


(b) Per $HC_6H_5O_7^{2-}$, vi occorrono i pK_a di $H_2C_6H_5O_7^-$ (il pK_{a2} dell'acido citrico, $H_3C_6H_5O_7$) e di $HC_6H_5O_7^{2-}$ (il pK_{a3} dell'acido citrico), $pK_{a2} = 5,95$ e $pK_{a3} = 6,39$. Pertanto, per la soluzione di $HC_6H_5O_7^{2-}$:

Si verifica che $S \gg K_w/K_{a3}$ e $S \gg K_{a2}$:

$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,1 \times 10^{-7}} = 2,4 \times 10^{-8}, \quad \text{quindi } S \gg K_w/K_{a3}$$

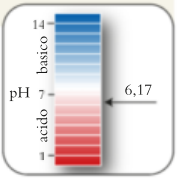
$$S = 0,20, \quad K_{a2} = 1,1 \times 10^{-6}, \quad \text{quindi } S \gg K_{a2}$$



Perciò, l'uso dell'Equazione 1 è lecito.

Da pH = 1/2 (pK_{a2} + pK_{a3}),

$$pH = \tfrac{1}{2}(5{,}95 + 6{,}39) = 6{,}17$$



CONCLUSIONE Come previsto, i valori di pH per entrambe le soluzioni sono inferiori a 7. La soluzione di NaH_2PO_4 ha un pH più vicino a quello desiderato di 4,5 e in questo caso rappresenta la scelta migliore.

Autoesame 6E.2A Calcolate il pH di $NaHCO_3$(aq) 0,10 M.

[*Risposta*: 8,31]

Autoesame 6E.2B Calcolate il pH di KH_2PO_4(aq) 0,50 M.

Esercizi correlati 6E.5, 6E.6

Supponiamo di dover calcolare il pH della soluzione acquosa dell'anione rimasto dopo la cessione di tutti i protoni di un acido poliprotico. L'anione può essere trattato come la base coniugata di un acido monoprotico debole, a condizione che K_{b2} sia inferiore a circa $K_{b1}/1000$. Le protonazioni successive avvengono, ma in misura talmente piccola da avere un effetto trascurabile sul pH. Un esempio è costituito da una soluzione di solfuro di sodio, nella quale è presente lo ione S^{2-}; un altro esempio potrebbe essere la soluzione di fosfato di potassio, che contiene PO_4^{3-}. In una soluzione di questo tipo l'anione agisce da base, accettando protoni dall'acqua. Per una soluzione del genere, è necessario adottare la tecnica per calcolare il pH di un anione basico illustrata nell'Esempio 6D.5. Per trovare il valore di K_b con cui lavorare nei calcoli, la K_a da utilizzare è quella relativa alla deprotonazione che dà origine allo ione in esame. Per S^{2-} sarà $K_{b2} = K_w/K_{a2}$ di H_2S; per PO_4^{3-} sarebbe la $K_{b3} = K_w/K_{a3}$ di H_3PO_4.

Il pH della soluzione acquosa di un sale anfiprotico è uguale alla media dei pK_a del sale e del corrispondente acido coniugato. Il pH della soluzione di un sale dell'ultima base coniugata di un acido poliprotico si ricava dalla reazione dell'anione con l'acqua.

6E.3 La concentrazione delle specie solute

I chimici dell'ambiente che studiano l'inquinamento causato dai fertilizzanti drenati dai campi, o gli studiosi di mineralogia che analizzano la formazione delle rocce sedimentarie delle grotte non hanno bisogno di conoscere solamente il pH, ma anche la **speciazione**, cioè la concentrazione di ciascuno degli ioni presenti nelle soluzioni. Possono desiderare di conoscere, per esempio, la concentrazione di ioni solfito nelle soluzioni di acido solforoso o quella di ioni fosfato e idrogenofosfato nelle soluzioni di acido fosforico. I calcoli illustrati nell'inserto «In pratica…» 6D.1 indicano il pH (quindi la concentrazione degli ioni idrogeno), ma per un acido poliprotico non forniscono la concentrazione di tutte le specie solute presenti in soluzione, per H_3PO_4 includono H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. Per calcolarle è necessario tener conto di tutti gli equilibri simultanei di trasferimento dei protoni.

Il calcolo si può semplificare valutando la concentrazione relativa di ciascuna specie in soluzione e identificando i termini che si possono trascurare. A tale scopo si adotta il criterio generale che la concentrazione delle specie presenti in maggior quantità non risente di quella delle specie che figurano in quantità minore, specialmente se le differenze sono considerevoli.

IN PRATICA… **6E.1 Come calcolare la concentrazione di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico**

Il fondamento concettuale

Supponiamo che la specie soluta presente nella massima quantità sia l'acido poliprotico (un acido debole per tutte le sue deprotonazioni). Supponiamo anche che a costituire $[H_3O^+]$ contribuisca in misura significativa solo la prima deprotonazione, e che l'autoprotolisi dell'acqua non crei quantità significative di H_3O^+ o di OH^-.

Il procedimento per un acido diprotico

Fase 1 Dall'equilibrio di deprotonazione dell'acido (H_2A) si ricavano le concentrazioni della base coniugata (HA^-) e di H_3O^+, come mostrato nell'Esempio 6D.1.
Fase 2 Si ricava la concentrazione di A^{2-} dal secondo equilibrio di deprotonazione (quello di HA^-) introducendo nell'espressione di K_{a2} le concentrazioni di H_3O^+ e di HA^- ricavate nella fase 1.
Fase 3 Si calcola la concentrazione di OH^- dividendo K_w per la concentrazione di H_3O^+.

Il procedimento per un acido triprotico

Fase 1 Dall'equilibrio di deprotonazione dell'acido (H_3A) si ricavano le concentrazioni della base coniugata (H_2A^-) e di H_3O^+.
Fase 2 Si ricava la concentrazione di HA^{2-} dal secondo equilibrio di deprotonazione (quello della deprotonazione di H_2A^-) introducendo nell'espressione di K_{a2} le concentrazioni di H_3O^+ e di H_2A^- ricavate nella fase 1.
Fase 3 Si ricava la concentrazione di A^{3-} dall'equilibrio di deprotonazione di HA^{2-} introducendo la concentrazione di H_3O^+ e di HA^{2-} (stabilite nella fase 2) nell'espressione di K_{a3}. La concentrazione di H_3O^+ è la stessa in tutti e tre i calcoli, perché soltanto la deprotonazione primaria contribuisce in misura significativa al suo valore.
Fase 4 Si calcola la concentrazione di OH^- dividendo K_w per la concentrazione di H_3O^+.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6E.2.

ESEMPIO 6E.2 **Il calcolo della concentrazione di tutte le specie presenti nella soluzione di un acido poliprotico**

Supponete di essere chimici ambientali che stanno studiando un corso d'acqua della zona. A tale scopo, dovete conoscere le quantità di tutte le forme di fosfato presenti nel ruscello; potreste quindi iniziare preparando alcune soluzioni di acido fosforico da impiegare come standard di riferimento. Calcolate la concentrazione di tutte le specie solute in $H_3PO_4(aq)$ 0,10 M.

PREVISIONE Poiché le deprotonazioni successive generano acidi via via più deboli, ci si aspetta che le concentrazioni siano nell'ordine $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ con quantità estremamente piccole della specie totalmente deprotonata. Dato che la soluzione è acida, ci deve inoltre attendere che la concentrazione di OH^- sia piccolissima.

STRATEGIA Si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica...» 6E.1 per un acido triprotico.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che solo la prima deprotonazione abbia effetti sul pH della soluzione e che l'autoprotolisi dell'acqua non influenzi significativamente il pH.

RISOLUZIONE

Fase 1 L'equilibrio del trasferimento protonico primario è

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

e la prima costante di acidità, dalla Tabella 6.E1, è $7,6 \times 10^{-3}$. La tabella di equilibrio, con le concentrazioni espresse in moli a litro, è la seguente:

	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$
Concentrazione iniziale	0,10	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0,10 - x$	x	x

Dalla relazione $K_{a1} = [H_3O^+][H_2A^-]/[H_3A]$, assumendo che $x \ll 0,10$, si stabilisce se sia lecito approssimare l'espressione:

$$K_{a1} = \frac{x \times x}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

si risolve con $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$, trovando $x \approx 0,028$: questo valore corrisponde al 28% di 0,10 ed è troppo elevato per consentire l'approssimazione.

Poiché il valore di x è maggiore del 5% di 0,10, occorre risolvere l'equazione quadratica $K_{a1} = x^2/(0,10 - x)$, con $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$. Si riordina l'equazione nella forma:

$$x^2 + K_{a1}x - 0,10\,K_{a1} = 0$$

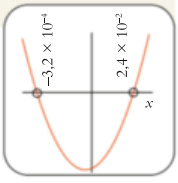
e si sostituisce il valore di K_{a1}:

$$\overbrace{1}^{a}x^2 + \overbrace{(7,6 \times 10^{-3})}^{b}x \overbrace{-7,6 \times 10^{-4}}^{c} = 0$$

Si risolve per x con la formula quadratica: $x = \{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\}/2a$:

$$x = \frac{-(7{,}6 \times 10^{-3}) \pm \sqrt{(7{,}6 \times 10^{-3})^2 - 4(1)(-7{,}6 \times 10^{-4})}}{2(1)}$$

$$x = 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ o } -3{,}2 \times 10^{-2}$$

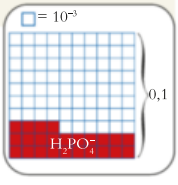


Si esclude la radice negativa dato che $x = [H_3O^+]$ rappresenta una concentrazione.

$$[H_3O^+] = 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$

Da $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$

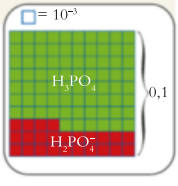
$$[H_2PO_4^-] = 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$



Segue dalla tabella di equilibrio che

$$[H_3PO_4] \approx 0{,}10 \text{ mol·L}^{-1} - 0{,}024 \text{ mol·L}^{-1} = 0{,}08 \text{ mol·L}^{-1}$$

(0,076 è stato arrotondato a 0,08)



L'illustrazione mostra la composizione percentuale delle specie presenti in soluzione: $H_2PO_4^-$ in rosso, H_3PO_4 in verde e (calcolato qui sotto) HPO_4^- in giallo (vedi anche diagramma seguente).

Fase 2 Ora si applica $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$ per trovare la concentrazione di HPO_4^{2-}. Dato che $K_{a2} << K_{a1}$, si può tranquillamente assumere che la concentrazione H_3O^+ calcolata nella fase 1 rimanga immutata dopo la deprotonazione secondaria. L'equilibrio di trasferimento protonico è

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

Si costruisce la tabella di equilibrio con le concentrazioni in moli per litro, utilizzando i risultati della fase 1 per quanto riguarda le concentrazioni di H_3O^+ e di $H_2PO_4^-$.

	$H_2PO_4^-$	H_3O^+	HPO_4^{2-}
Concentrazione iniziale (dalla fase 1)	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$2{,}4 \times 10^{-2} - x$	$2{,}4 \times 10^{-2} + x$	x

Dalla relazione $K_{a2} = [H_3O^+][HA^{2-}]/[H_2A^-]$, assumendo che $x << 2{,}4 \times 10^{-2}$,

$$K_{a2} = \frac{\overbrace{(2{,}4 \times 10^{-2} + x)}^{[HPO_4^{2-}]} \times \overbrace{x}^{\{H_3O^+\}}}{\underbrace{2{,}4 \times 10^{-2} - x}_{[H_2PO_4^-]}} \approx \frac{2{,}4 \times 10^{-2} \times x}{2{,}4 \times 10^{-2}}$$

e quindi $x \approx K_{a2}$, con $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$.

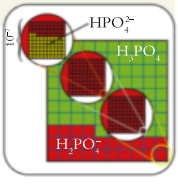
Si verifica che $x << 2{,}4 \times 10^{-2}$:

$$6{,}2 \times 10^{-8} << 2{,}4 \times 10^{-2}$$

Quindi, l'assunto è valido.

Dall'ultima riga della tabella di equilibrio,

$$[HPO_4^{2-}] = x = 6{,}2 \times 10^{-8} \text{ mol·L}^{-1}$$
$$[H_2PO_4^-] = 2{,}4 \times 10^{-2} - x \approx 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$
$$[H_3O^+] = 2{,}4 \times 10^{-2} + x \approx 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$



Fase 3 La cessione dell'ultimo protone da parte di HPO_4^{2-} fornisce lo ione fosfato, PO_4^{3-}:

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

La costante di equilibrio è $K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13}$, valore davvero minimo. Si assume che la concentrazione di H_3O^+ calcolata nella fase 1, e quella di HPO_4^{2-} calcolata nella fase 2 risultino inalterate dopo l'ulteriore deprotonazione, e si costruisce la tabella di equilibrio con tutte le concentrazioni in moli per litro.

	HPO_4^{2-}	H_3O^+	PO_4^{3-}
Concentrazione iniziale (dalla fase 2)	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$6{,}2 \times 10^{-8} - x$	$2{,}4 \times 10^{-2} + x$	x

Dalla relazione $K_{a3} = [H_3O^+][A^{3-}]/[HA^{2-}]$, poiché K_{a3} è molto piccola, si assume che $x \ll 6{,}2 \times 10^{-8}$ e si semplifica l'equazione:

$$K_{a3} = \frac{(2{,}4 \times 10^{-2} + x) \times x}{6{,}2 \times 10^{-8} - x} \approx \frac{2{,}4 \times 10^{-2} \times x}{6{,}2 \times 10^{-8}}$$

Si risolve per x.

$$x \approx \frac{(6{,}2 \times 10^{-8})\,K_{a3}}{2{,}4 \times 10^{-2}} = \frac{(6{,}2 \times 10^{-8}) \times (2{,}1 \times 10^{-13})}{2{,}4 \times 10^{-2}}$$
$$= 5{,}4 \times 10^{-19}$$

Da $[PO_4^{3-}] = x$

$$[PO_4^{3-}] \approx 5{,}4 \times 10^{-19}\ \text{mol·L}^{-1}$$

Fase 4 Dalla relazione $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$:

$$[OH^-] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}4 \times 10^{-2}} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

A questo punto, si possono riassumere le concentrazioni di tutte le specie solute in $H_3PO_4(aq)$ 0,10 M in ordine di valori decrescenti:

Specie:	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	OH^-	PO_4^{3-}
Concentrazione/ (mol·L^{-1}):	0,008	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$4{,}2 \times 10^{-13}$	$5{,}4 \times 10^{-19}$

CONCLUSIONE Si può concludere che la seconda deprotonazione procede solo in piccola parte. Lo ione HPO_4^{2-} si deprotona in misura a tal punto esigua che il processo non può essere illustrato graficamente. Pertanto è corretto supporre che la concentrazione di H_3O^+ non sia influenzata dalla terza deprotonazione.

Autoesame 6E.3A Calcolate le concentrazioni di tutte le specie solute in $H_2S(aq)$ 0,20 M.

[*Risposta*: Concentrazioni in mol·L^{-1}: H_2S, 0,20; HS^-, $1{,}6 \times 10^{-4}$; H_3O^+, $1{,}6 \times 10^{-4}$; OH^-, $6{,}2 \times 10^{-11}$; S^{2-}, $7{,}1 \times 10^{-15}$]

Autoesame 6E.3B La glicina protonata ($^+NH_3CH_2COOH$) è un acido diprotico avente $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}7 \times 10^{-10}$. Calcolate le concentrazioni di tutte le specie solute in $NH_3CH_2COOHCl(aq)$ 0,50 M.

Esercizi correlati 6E.9-6E.12

È possibile calcolare le concentrazioni di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico assumendo che le specie presenti in quantità minori non influiscano sulle concentrazioni di quelle presenti in quantità maggiori.

6E.4 La composizione e il pH

A volte è necessario conoscere come variano con il pH le concentrazioni degli ioni presenti nella soluzione di un acido poliprotico, informazione particolarmente importante nello studio delle acque naturali, quali quelle dei fiumi e dei laghi (Scheda 6E.1). Per esempio, se stessimo esaminando l'acido carbonico nell'acqua piovana, a basso pH (quando gli ioni idronio sono abbondanti) prevederemmo che predomini la specie totalmente protonata (H_2CO_3); a pH ele-

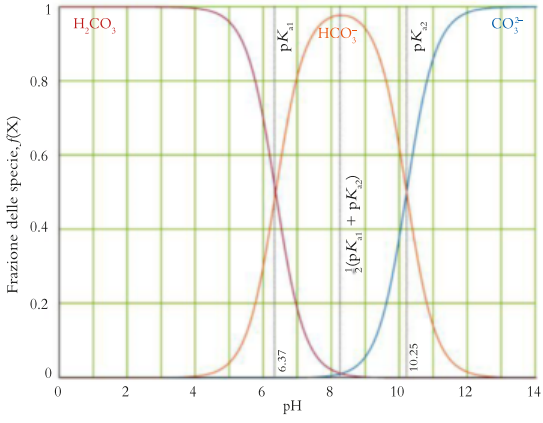


Figura 6E.1 La composizione relativa delle specie nell'acido carbonico in funzione del pH. Si noti come a pH basso predominino le specie protonate, a pH elevato quelle deprotonate.

vato (quando abbondano gli ioni ossidrile) ci attenderemmo che predomini la specie completamente deprotonata (CO_3^{2-}); a pH intermedi sarebbe logico attendersi che predomini la specie intermedia (nella fattispecie HCO_3^-) (**Figura 6E.1**). È possibile verificare quantitativamente tali previsioni.

SCHEDA 6E.1 Che cosa ha a che fare questo con… l'ambiente?

Le piogge acide e il patrimonio genetico • L'impatto delle attività umane sull'ambiente influenza molti settori della nostra vita e condiziona il futuro del pianeta. Un esempio è l'effetto delle piogge acide sulla *biodiversità*, la diversità degli esseri viventi. Nelle praterie che si estendono nel cuore del Nord America e dell'Asia si sono evolute piante autoctone che sono in grado di sopravvivere anche alla siccità e alla carenza di azoto del suolo. Studiando le piante delle praterie si spera di produrre piante alimentari resistenti che possano costituire fonti di cibo in tempi di siccità. Le piogge acide, però, stanno facendo estinguere queste piante.

Le piogge acide sono un fenomeno regionale. I diversi colori delle aree nella mappa mostrata nella **Figura 1** mostrano i valori medi di pH delle piogge. Un'analisi dettagliata evidenzia che il pH delle piogge decresce sottovento (generalmente a oriente) delle aree densamente popolate. Il pH basso delle aree fortemente industrializzate e popolate è dovuto agli ossidi acidi diossido di zolfo, SO_2, e ossidi di azoto NO e NO_2.

Quando esente dagli effetti delle attività umane, la pioggia contiene per lo più acidi deboli e presenta pH 5,7. Il principale acido presente è l'acido carbonico, H_2CO_3, un acido debole dovuto alla dissoluzione del diossido di carbonio atmosferico nell'acqua. I principali inquinanti delle piogge acide sono acidi forti derivanti dalle attività dell'uomo. L'azoto e l'ossigeno dell'atmosfera possono reagire formando NO, ma tale reazione endotermica è spontanea solo alle elevate temperature di funzionamento dei motori a scoppio e delle centrali elettriche:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

L'ossido nitrico, NO, non è molto solubile nell'acqua, ma si può ossidare ulteriormente nell'aria e formare il diossido di azoto:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

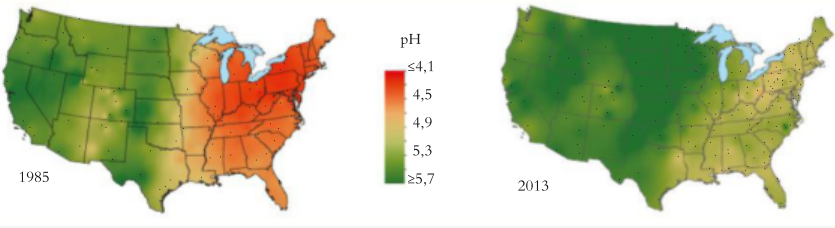


Figura 1 Le precipitazioni nel Nord America divengono gradualmente più acide procedendo da ovest verso est e in particolare verso le aree industrializzate del nordest. Le piogge acide possono derivare dall'emissione nell'atmosfera di ossidi di azoto e di zolfo. I colori e i numeri (si veda la legenda nella figura) indicano il pH misurato dai laboratori sul campo nel 1985 e nel 2013. Le norme sulla riduzione delle emissioni di ossidi di zolfo e azoto da parte delle industrie e delle auto hanno notevolmente ridotto l'effetto delle piogge acide. Ulteriori mappe sono disponibili sul sito del National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network website, http://nadp.sws.uiuc.edu/NTN/maps.aspx.

(*segue*)

SCHEDA 6E.1 (*continua*)

NO_2 reagisce poi con l'acqua, formando acido nitrico e ossido nitrico:

$$3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_3O^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO(g)$$

Le marmitte catalitiche applicate oggigiorno alle automobili possono ridurre NO nell'innocuo N_2. In molti Paesi esse sono state rese obbligatorie in tutti gli autoveicoli e i camion nuovi (vedi Capitolo 7E).

Il diossido di zolfo si forma come sottoprodotto della combustione dei combustibili fossili; può combinarsi con l'acqua direttamente a formare l'acido solforoso, un acido debole:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

oppure, in presenza di materiale particolato e di aerosol, può reagire con l'ossigeno atmosferico dando origine a triossido di zolfo, che insieme con l'acqua forma l'acido solforico, un acido forte:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Le piogge acide agiscono sulle piante in quanto alterano le condizioni del suolo. Per esempio, l'acido nitrico deposita nitrati, che fertilizzano il terreno. I nitrati permettono la crescita delle erbe infestanti a sviluppo rapido, come la gramigna dei medici (*Elytrigia repens*) o la gramigna comune (*Elymus repens*), che minacciano le specie delle praterie a elevato valore alimentare (Figura 2). Se queste ultime si estinguessero, non si disporrebbe più del loro materiale genetico per la ricerca in agricoltura.

La ricerca sull'inquinamento dell'aria è complessa. Foreste e praterie ricoprono aree molto vaste, e la relazione tra gli inquinanti regionali è così sfuggente che possono trascorrere anni prima di riuscire a individuare tutte le sollecitazioni ambientali. I controlli messi in atto stanno iniziando a ridurre l'acidità delle piogge sia nel Nord America sia in Europa. Tuttavia, i biologi ritengono che simili controlli non siano sufficienti per alcuni ambienti particolarmente sensibili. Controlli più rigorosi si rendono necessari per conservare la qualità della vita, senza che venga smarrita la preziosa eredità delle piante autoctone.

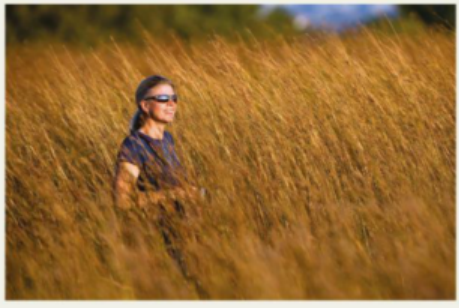


Figura 2 L'erba gamma (*Tripsacum dactiloides*) è una varietà di erba da foraggio, coltivata in alcune zone degli Stati Uniti, i cui semi sono ricchi di proteine. È oggetto di ricerca ai fini di un'agricoltura sostenibile, perché produce semi in abbondanza e tuttavia è una pianta perenne che resiste alla siccità. (Will & Deni McIntyre/Science Source.)

Esercizio correlato: 6.83.

Ulteriori letture

Environment Canada, "Acid rain", in: "Pollution Issues," http://www.ec.gc.ca/air/. D. Malakoff, "Taking the sting out of acid rain," *Science*, vol. 330, 12 Novembre 2010, pp. 910–911. U.S. Environmental Protection Agency (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente), "Acid rain," http://www.epa.gov/acidrain. U.S. Geological Service, "Acid rain, atmospheric deposition, and precipitation chemistry," http://bqs.usgs.gov/acidrain.

COME SI FA?

Per analizzare come variano con il pH le concentrazioni delle specie presenti in una soluzione prenderemo in esame, a titolo di esempio, il sistema dell'acido carbonico. Consideriamo i seguenti equilibri di trasferimento protonico:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Si può esprimere la composizione della soluzione in funzione della frazione, $f(X)$, di carbonato presente come specie X, dove X può indicare H_2CO_3, HCO_3^- o CO_3^{2-}, e

$$f(X) = \frac{[X]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

Risulterà utile esprimere $f(X)$ come rapporto tra ciascuna specie e quella intermedia, HCO_3^-, quindi divideremo numeratore e denominatore per $[HCO_3^-]$, ottenendo:

$$f(X) = \frac{[X]/[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]/[HCO_3^-] + 1 + [CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]}$$

Tutti e tre i rapporti tra concentrazioni si possono esprimere in funzione della concentrazione dello ione idronio. A tale scopo, riordiniamo le espressioni della prima e della seconda costante di acidità:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

poi sostituiamole nell'espressione di f (X) e riordiniamo per ottenere:

$$f(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$f(HCO_3^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$f(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Le espressioni appena ricavate forniscono le frazioni, f, delle specie presenti in una soluzione di acido carbonico. Tali espressioni sono facilmente generalizzabili al caso di un qualsiasi acido diprotico H_2A:

$$f(H_2A) = \frac{[H_3O^+]^2}{H} \qquad f(HA^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{H} \qquad f(A^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{H} \qquad \textbf{(2a)}$$

dove

$$H = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \qquad \textbf{(2b)}$$

Che cosa ci dicono queste espressioni? A pH elevato la concentrazione degli ioni idronio è bassissima, quindi i numeratori in $f(H_2A)$ e in $f(HA^-)$ sono molto piccoli e, come previsto, queste specie figurano molto poco. A pH basso la concentrazione di ioni idronio è elevata, quindi il numeratore di $f(H_2A)$ è grande e questa specie prevale.

L'Equazione 3 è uguale all'Equazione 1, ma è una coincidenza: i modi in cui vengono ricavate sono diversi e le condizioni in cui è valida l'Equazione 1 non si applicano all'Equazione 2.

Gli andamenti delle curve previste dall'Equazione 2 sono riportati nella Figura 6E.1 per H_2CO_3. Possiamo osservare che $f(HCO_3^-) \approx 1$ a valori di pH intermedi. Il massimo valore di $f(HCO_3^-)$ si trova quando

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad \textbf{(3)}$$

Si noti che la forma totalmente protonata (H_2CO_3) diviene dominante quando $pH < pK_{a1}$ e quella totalmente deprotonata (CO_3^{2-}) lo diviene quando $pH > pK_{a2}$. Calcoli simili si possono eseguire per i sali triprotici in acqua (**Figura 6E.2**).

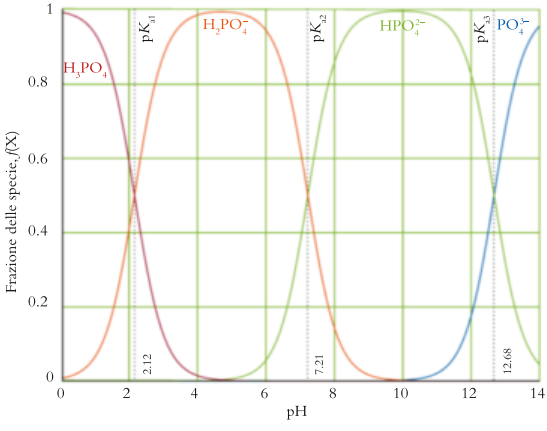


Figura 6E.2 La composizione relativa delle specie nell'acido fosforico in funzione del pH. Come nella Figura 6E.1, quanto più le specie sono protonate, tanto più è basso il pH a cui prevalgono. Grafico interattivo 6E.2

Riflessione Le espressioni dell'Equazione 2 presentano una simmetria. Siete in grado di identificarla e di utilizzarla per scrivere le espressioni corrispondenti per un acido triprotico?

La frazione delle specie deprotonate aumenta con l'aumentare del pH, come mostrano le Figure 6E.1 e 6E.2.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che gli acidi poliprotici possono donare più di un protone e che le deprotonazioni successive generalmente hanno costanti di acidità molto più piccole. Avete visto che a pH bassi domina la forma totalmente protonata di un acido debole, mentre a pH elevati la forma più abbondante è quella totalmente deprotonata.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il pH di soluzioni di un acido poliprotico (Paragrafo 6E.1).
- ☐ **2.** Determinare il pH della soluzione di un sale anfiprotico (Esempio 6E.1).
- ☐ **3.** Calcolare la concentrazione di tutti gli ioni presenti nella soluzione di un acido poliprotico (Esempio 6E.2).
- ☐ **4.** Utilizzare i diagrammi delle composizioni relative per determinare la forma dominante tra quelle presenti nella soluzione di un acido poliprotico (Paragrafo 6E.4).

CAPITOLO 6E Esercizi

Per i valori di K_a necessari fate riferimento alla Tabella 6E.1. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6E.1 Calcolate il pH di H_2SO_4(aq) 0,15 M.

6E.2 Calcolate il pH di H_2SeO_4(aq) 0,010 M sapendo che K_{a1} è molto grande e $K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2}$.

6E.3 Calcolate il pH delle seguenti soluzioni di un acido diprotico a 25 °C, ignorando la seconda deprotonazione solo quando l'approssimazione è giustificata: (a) H_2CO_3(aq) 0,010 M; (b) $(COOH)_2$(aq) 0,10 M; (c) H_2S(aq) 0,20 M.

6E.4 Calcolate il pH delle seguenti soluzioni di un acido diprotico a 25 °C, ignorando la deprotonazione secondaria solo quando l'approssimazione è giustificata: (a) H_2S(aq) 0,10 M; (b) $H_2C_4H_4O_6$(aq) 0,15 M, acido tartarico; (c) H_2TeO_4(aq) $1{,}1 \times 10^{-3}$ M, acido tellurico, per il quale $K_{a1} = 2{,}1 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 6{,}5 \times 10^{-12}$.

6E.5 Calcolate il pH di
(a) $NaHSO_3$(aq) 0,15 M; (b) $NaHSO_3$(aq) 0,050 M.

6E.6 Calcolate il pH di
(a) $NaHCO_3$(aq) 0,0153 M; (b) $KHCO_3$(aq) 0,110 M.

6E.7 L'acido citrico, estratto dai limoni e dagli ananas, subisce tre deprotonazioni successive con valori di pK_a 3,14, 5,95 e 6,39. Calcolate il pH di (a) una soluzione acquosa 0,15 M del sale monosodico; (b) una soluzione acquosa 0,075 M del sale disodico.

6E.8 Come l'acido solforico, l'acido diprotico H_2A è forte in prima deprotonazione e debole in seconda. Una soluzione 0,015 M di H_2A(aq) ha un pH di 1,72. Qual è il valore di K_{a2} per tale acido?

6E.9 Calcolate le concentrazioni di H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- in una soluzione di H_2CO_3(aq) 0,0456 M.

6E.10 Calcolate le concentrazioni di H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- in H_2SO_3(aq) 0,125 M.

6E.11 Calcolate le concentrazioni di H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- in una soluzione di Na_2CO_3(aq) 0,0456 M.

6E.12 Calcolate le concentrazioni di H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- in Na_2SO_3(aq) 0,170 M.

6E.13 Si tratta un grande volume di H_2SO_3(aq) 0,150 M con una base forte solida per regolare il pH a 5,50. Supponete che l'aggiunta della base, un solido, non influisca in misura significativa sul volume della soluzione. Calcolate le concentrazioni di H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-} nella soluzione finale.

6E.14 Si tratta un grande volume di H_2S(aq) 0,250 M con una base forte solida per regolare il pH a 9,35. Supponete che l'aggiunta della base, un solido, non influisca in misura significativa sul volume della soluzione. Calcolate le concentrazioni di H_2S, HS^- e S^{2-} nella soluzione finale.

6E.15 Calcolate il pH delle seguenti soluzioni acide a 25 °C; ignorate la deprotonazione secondaria solo se l'approssimazione si giustifica. (a) H_3BO_3(aq) $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, acido borico che agisce come un acido monoprotico; (b) H_3PO_4(aq) 0,015 M; (c) H_2SO_3(aq) 0,10 M.

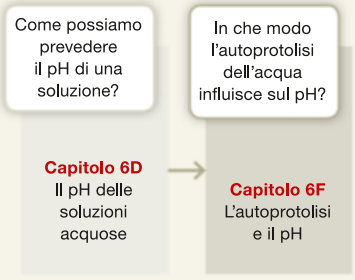
6E.16 Calcolate le molarità di $(COOH)_2$, $HOOCCO_2^-$, $(CO_2)_2^{2-}$, H_3O^+ e OH^- in $(COOH)_2$(aq) 0,12 M, acido ossalico.

6E.17 Calcolate le concentrazioni delle specie fosfato in una soluzione di H_3PO_4 a pH 2,25, posto che la concentrazione *totale* delle quattro forme disciolte sia 15 mmol·L^{-1}.

6E.18 L'acetato di ammonio si prepara facendo reagire quantità uguali di idrossido di ammonio e di acido acetico. Determinate le concentrazioni di tutte le specie solute presenti in $NH_4CH_3CO_2$(aq) 0,100 M.

CAPITOLO **6F**

L'autoprotolisi e il pH



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Nelle soluzioni molto diluite di acidi e basi, l'autoprotolisi può contribuire in maniera significativa al pH. Affinché i vostri calcoli siano affidabili, dovete sapere come riconoscere quando l'autoprotolisi è significativa e, in tal caso, come determinare il suo contributo.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari il concetto di autoprotolisi (Capitolo 6B) e i calcoli relativi agli equilibri di acidi e basi deboli (Capitolo 6D).

Supponiamo di dover calcolare il pH di HCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-8}$ M. Applicando le tecniche dell'Esempio 6B.1, cioè basandoci sulla concentrazione dell'acido in quanto tale, troveremmo pH = 8; valore assurdo, perché si colloca nel campo basico, mentre HCl è sicuramente un acido! L'errore sta nell'aver considerato una sola fonte di ioni idronio, laddove ne esistono due. A bassissime concentrazioni dell'acido, l'apporto di ioni idronio dovuto all'autoprotolisi dell'acqua è comparabile con quello dovuto alla bassa concentrazione dell'acido, ed è necessario tener conto di entrambi.

6F.1 Le soluzioni molto diluite di acidi e di basi forti

Il contributo dell'autoprotolisi al pH deve essere preso in considerazione quando la concentrazione dell'acido o della base forte è inferiore a circa 10^{-6} mol·L^{-1}. Consideriamo, per esempio, una soluzione di HCl, acido forte. Oltre all'acqua, le specie presenti sono H_3O^+, OH^- e Cl^-. Le concentrazioni incognite sono tre, e per trovarle occorre disporre di tre equazioni.

Un'equazione terrà conto del **bilancio di carica**, cioè della condizione che nell'insieme la soluzione sia neutra, ovvero che la concentrazione dei cationi debba essere uguale a quella degli anioni. Poiché vi è un unico tipo di catione, H_3O^+, la sua concentrazione deve essere uguale alla somma delle concentrazioni dei due tipi di anioni, Cl^- e OH^-. Dalla relazione di bilancio di carica, $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ si trae che

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

La seconda equazione descrive il **bilancio di materia**, la condizione per cui si deve tener conto di tutto il soluto aggiunto, anche se ora è presente sotto forma di ioni. Dato che HCl è un acido forte, la concentrazione di ioni Cl^- in soluzione dev'essere uguale a quella dell'HCl aggiunto inizialmente (assumiamo che le molecole HCl siano tutte deprotonate). Indicando con $[HCl]_{iniziale}$ il valore numerico della concentrazione iniziale, il bilancio di materia risulta

$$[Cl^-] = [HCl]_{iniziale}$$

Possiamo sostituire questa relazione nell'espressione del bilancio di carica, scrivendo

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{iniziale}$$

La terza equazione impiega la costante di autoprotolisi, K_w, per correlare la concentrazione degli ioni OH^- a quella degli ioni H_3O^+:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Vi si può introdurre l'espressione precedente di $[OH^-]$:

$$K_w = [H_3O^+]\overbrace{([H_3O^+] - [HCl]_{iniziale})}^{[OH^-]}$$
$$= [H_3O^+]^2 - [HCl]_{iniziale}[H_3O^+]$$

O Per uno ione con carica doppia, si moltiplica la sua concentrazione per 2 nell'equazione del bilancio di carica, per uno ione con carica tripla, si moltiplica per 3. L'equazione del bilancio di carica per una soluzione acquosa di $CaCl_2$, per esempio, sarebbe $[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$.

riordinando il tutto in una equazione di secondo grado:

$$[H_3O^+]^2 - [HCl]_{iniziale}[H_3O^+] - K_w = 0 \qquad (1)$$

Come vedremo nell'Esempio 6F.1, la formula risolutiva dell'equazione di secondo grado (vedi l'inserto «In pratica…» 5I.1: per $ax^2 + bx + c = 0$, $x = \{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\}/2a$) con $x = [H_3O^+]$ può essere impiegata per risolvere questa equazione relativa alla concentrazione degli ioni idronio.

Consideriamo ora una soluzione molto diluita di una base forte come NaOH. Oltre all'acqua le specie presenti in soluzione saranno Na^+, OH^- e H_3O^+. Come si è fatto per HCl, si formulano tre equazioni tra le concentrazioni di tali ioni esprimendo il bilancio di carica, il bilancio di materia e la costante di autoprotolisi. Dato che i cationi presenti sono gli ioni idronio e quelli sodio, la relazione di bilancio di carica è

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

Essendo NaOH completamente dissociata in soluzione, la concentrazione degli ioni sodio è uguale a quella iniziale di NaOH, $[NaOH]_{iniziale}$, perciò la relazione di bilancio di materia vuole che $[Na^+] = [NaOH]_{iniziale}$. Ne segue che

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NaOH]_{iniziale}$$

Ora la costante di autoprotolisi acquista la forma

$$K_w = \overbrace{[H_3O^+]([H_3O^+] + [NaOH]_{iniziale})}^{[OH^-]}$$

Anche questa relazione, dopo essere stata riordinata, è un'equazione di secondo grado in $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 + [NaOH]_{iniziale}[H_3O^+] - K_w = 0 \qquad (2)$$

che può essere risolta usando la formula risolutiva delle equazioni di secondo grado.

ESEMPIO 6F.1 **Il calcolo del pH di una soluzione estremamente diluita di un acido forte**

Quando i chimici impiegano certi composti come catalizzatori, talvolta necessitano di concentrazioni bassissime. Supponete di impiegare una soluzione di HCl(aq) $8,0 \times 10^{-6}$ M come catalizzatore per una reazione organica e di impiegare un piaccametro per misurarne l'acidità. Quale valore di pH vi dovreste attendere?

PREVISIONE Benché l'acido sia molto diluito, si tratta pur sempre di un acido, per cui il pH dovrebbe essere leggermente minore di 7.

STRATEGIA Poniamo $[HCl]_{iniziale} = 8,0 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} e $[H_3O^+] = x$; introduciamoli nell'Equazione 1 e risolviamo per x.

RISOLUZIONE

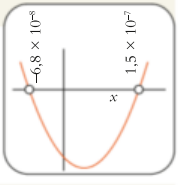
Da $[H_3O^+]^2 - [HCl]_{iniziale}[H_3O^+] - K_w = 0$, con $x = [H_3O^+]$

$$\overbrace{(1)}^{a}\, x^2 \overbrace{-(8,0 \times 10^{-8})}^{b} x \overbrace{-(1,0 \times 10^{-14})}^{c} = 0$$

Dalla formula di risoluzione dell'equazione di secondo grado, $x = \{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\}/2a$,

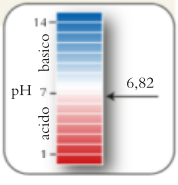
$$x = \frac{-(-8,0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(8,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$$= 1,5 \times 10^{-7} \text{ oppure } -6,8 \times 10^{-8}$$



Scartando la radice negativa poiché x è una concentrazione e utilizzando $pH = -\log x$,

$$pH = -\log(1,5 \times 10^{-7}) = 6,82$$



CONCLUSIONE Come previsto, il pH è leggermente minore di 7.

Autoesame 6F.1A Qual è il pH della soluzione di $HNO_3(aq)$ $1,0 \times 10^{-7}$ M?

[*Risposta*: 6,79]

Autoesame 6F.1B Qual è il pH di NaOH(aq) $2,0 \times 10^{-7}$ M?

Esercizi correlati 6F.1-6F.4

Nelle soluzioni molto diluite degli acidi e delle basi forti il pH risente in misura significativa dell'autoprotolisi dell'acqua. Lo si determina risolvendo un sistema di tre equazioni: quella del bilancio di materia, quella del bilancio di carica e quella che esprime K_w.

6F.2 Le soluzioni molto diluite di acidi deboli

L'autoprotolisi contribuisce anche a determinare il pH delle soluzioni molto diluite degli acidi deboli. In effetti alcuni di questi, come l'acido ipoiodoso, HIO, sono talmente deboli e subiscono, di conseguenza, una deprotonazione così esigua, che l'autoprotolisi dell'acqua concorre quasi sempre in misura significativa a determinare il pH, perciò, per calcolarlo, occorre prenderla in considerazione.

COME SI FA?

Il calcolo del pH delle soluzioni molto diluite di un acido debole HA è simile a quello effettuato per gli acidi forti. Si basa sul fatto che, oltre all'acqua, sono presenti in soluzione quattro specie: HA, A^-, H_3O^+ e OH^-. Essendo le incognite quattro, per stabilire le concentrazioni occorreranno altrettante equazioni. Due relazioni utilizzabili sono la costante di autoprotolisi dell'acqua e la costante di acidità di HA:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Il bilancio di carica fornisce la terza equazione:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Quello di materia fornisce la quarta equazione: la concentrazione totale dei gruppi «A» (l'acido stesso e la base coniugata che esso forma; per esempio, atomi F se l'acido aggiunto fosse HF) deve essere uguale alla concentrazione iniziale dell'acido:

$$[HA]_{iniziale} = [H] + [A^-]$$

Per trovare un'espressione della concentrazione degli ioni idronio in funzione della concentrazione iniziale dell'acido, riordiniamo l'equazione del bilancio di carica in modo da esprimere la concentrazione di A^- in funzione di $[H_3O^+]$:

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Esprimiamo poi $[OH^-]$ in funzione della concentrazione di ioni idronio applicando l'espressione dell'autoprotolisi:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

A questo punto introduciamo questa espressione nell'equazione del bilancio di materia nella forma $[HA] = [HA]_{iniziale} - [A^-]$, ottenendo

$$[HA] = [HA]_{iniziale} - \overbrace{\left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}^{[A^-]}$$

Ora introduciamo in K_a le espressioni relative a [HA] e a $[A^-]$ e otteniamo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left([H_3O^+] - \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{[HA]_{iniziale} - [H_3O^+] + \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

L'equazione appena ricavata può sembrare complicata, ma spesso le condizioni sperimentali permettono di semplificarla. Per esempio, in molte soluzioni di acidi deboli $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (vale a dire pH < 6). In tali condizioni $K_w/[H_3O^+] < 10^{-8}$ e questo termine si può ignorare sia nel numeratore sia nel denominatore; l'equazione diventa allora:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{iniziale} - [H_3O^+]}$$

che può essere riordinata in forma di equazione di secondo grado in $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a[HA]_{iniziale} = 0 \qquad (\mathbf{3a})$$

Tuttavia, quando l'acido è così diluito o così debole che $[H_3O^+] \leq 10^{-6}$ (cioè quando il pH si colloca tra 6 e 7), occorre risolvere l'espressione completa di $[H_3O^+]$, dopo averla riordinata nella forma:

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a[HA]_{iniziale})[H_3O^+] - K_aK_w = 0 \quad (\mathbf{3b})$$

Si tratta di un'equazione di terzo grado in $[H_3O^+]$, che si risolve più convenientemente con l'impiego di una calcolatrice grafica o di un software matematico.

Ricordate che in realtà $[H_3O^+]$ è $[H_3O^+]/c°$.

Per vedere il collegamento con l'Equazione 3a, ponete $K_w = 0$, poi elidete un fattore $[H_3O^+]$ in quanto fattore comune a tutti termini.

ESEMPIO 6F.2 **Il calcolo del pH di una soluzione acquosa diluita di acido debole nei casi in cui si deve considerare l'autoprotolisi dell'acqua**

Il vino è una miscela complessa di oltre 1000 composti, molti dei quali presenti in concentrazioni minime. Un gran numero di componenti profumati sono derivati del fenolo, C_6H_5OH, un acido debole. Se foste un enologo che studia la chimica del vino, potreste voler conoscere in che modo i composti molto diluiti, come il fenolo, influenzano l'acidità del vino. Applicate l'Equazione 3b per calcolare il pH di una soluzione acquosa di fenolo $1{,}0 \times 10^{-4}$ M.

PREVISIONE Il fenolo è un acido debole, per cui ci si attende un pH < 7, tuttavia il pH sarà solo leggermente minore di 7 trattandosi di una soluzione molto diluita.

STRATEGIA Poiché l'Equazione 3b è complessa, si deve dapprima trovare il fattore numerico del terzo termine, $K_w + K_a[HA]_{iniziale}$, e il valore numerico del quarto termine, K_aK_w. Per semplicità scriviamo $x = [H_3O^+]$.

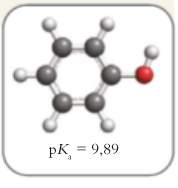
RISOLUZIONE

Con $x = [H_3O^+]$, l'Equazione 3b diventa

$$x^3 + K_ax^2 - (K_w + K_a[HA]_{iniziale})x - K_aK_w = 0$$

Dalla Tabella 6C.1 si ricava la K_a del fenolo:

$$K_a = 1{,}3 \times 10^{-10}$$



$pK_a = 9{,}89$

Si determina $K_w + K_a[HA]_{iniziale}$:

$$K_w + K_a[HA]_{iniziale} = 1{,}0 \times 10^{-14} + (1{,}3 \times 10^{-10}) \times (1{,}0 \times 10^{-4}) = 2{,}3 \times 10^{-14}$$

Si calcola K_aK_w:

$$K_aK_w = (1{,}3 \times 10^{-10}) + (1{,}0 \times 10^{-14}) = 1{,}3 \times 10^{-24}$$

Si sostituiscono i valori nell'Equazione 3b con $[H_3O^+] = x$:

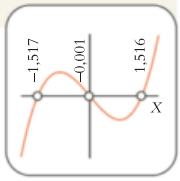
$$x^3 + (1{,}3 \times 10^{-10})x^2 - (2{,}3 \times 10^{-14})x - 1{,}3 \times 10^{-24} = 0$$

Per semplificare i coefficienti (è solo un passaggio di abbellimento formale), poniamo $x = X \times 10^{-7}$ e dividiamo l'equazione risultante per 10^{-21}:

$$X^3 + 0{,}0013X^2 - 2{,}3X - 0{,}0013 = 0$$

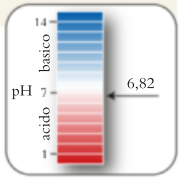
Si trova la radice positiva:

L'unica radice positiva è $X = 1{,}516$, da cui si ricava $x = 1{,}5 \times 10^{-7}$



Da $pH = -\log[H_3O^+]$ e $[H_3O^+] = x$,

$$pH = -\log(1{,}516\ldots \times 10^{-7}) = 6{,}82$$



CONCLUSIONE Come previsto, il pH è leggermente minore di 7.

Autoesame 6F.2A Utilizzate l'Equazione 3b e i dati della Tabella 6C.1 per calcolare il pH di HCN(aq) $2{,}0 \times 10^{-4}$ M. [*Risposta*: 6,48]

Autoesame 6F.2B Utilizzate l'Equazione 3b e i dati della Tabella 6C.1 per calcolare il pH di HIO(aq) $1{,}0 \times 10^{-2}$ M.

Esercizi correlati 6F.7–6F.10

Nelle soluzioni acquose degli acidi molto deboli occorre tener conto dell'autoprotolisi dell'acqua quando la concentrazione degli ioni idronio è minore di 10^{-6} mol·L^{-1}. Le espressioni di K_w e di K_a si combinano con le equazioni relative al bilancio di carica e a quello di materia, trovando così il pH.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che nelle soluzioni acquose molto diluite di acidi o basi la reazione di autoprotolisi dell'acqua contribuisce in maniera significativa alla concentrazione degli ioni idronio. Avete visto inoltre che per gli acidi molto deboli deve essere preso in considerazione il contributo derivante dall'autoprotolisi, anche quando la soluzione dell'acido non è diluita. Avete visto come utilizzare le espressioni del bilancio di carica e di massa, insieme alle opportune espressioni di equilibrio, per determinare la concentrazione degli ioni idronio quando il contributo dell'autoprotolisi è significativo.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il pH di soluzioni molto diluite di acidi forti (Esempio 6F.1).
- ☐ **2.** Determinare il pH di soluzioni di acidi deboli quando si deve tener conto dell'autoprotolisi dell'acqua (Esempio 6F.2).

CAPITOLO 6F Esercizi

6F.1 Calcolate il pH di $HClO_4$(aq) $6{,}55 \times 10^{-7}$ M.
6F.2 Calcolate il pH di HBr(aq) $6{,}50 \times 10^{-8}$ M.
6F.3 Calcolate il pH di KOH(aq) $9{,}78 \times 10^{-8}$ M.
6F.4 Calcolate il pH di $NaNH_2$(aq) $8{,}23 \times 10^{-7}$ M.
6F.5 Non è lecito trascurare l'autoprotolisi dell'acqua quando $6 < pH < 8$. Qual è la più bassa concentrazione di acido acetico acquoso a cui non è necessario prendere in considerazione l'autoprotolisi dell'acqua nel calcolo del pH con un'approssimazione di ±0,1?
6F.6 Non è lecito trascurare l'autoprotolisi dell'acqua quando $6 < pH < 8$. A quale concentrazione è necessario prendere in considerazione l'autoprotolisi dell'acqua nel calcolo del pH di una soluzione di acido cloroacetico, $ClCH_2COOH$, con un'approssimazione di ±0,1? Giustificate l'eventuale differenza di concentrazione rispetto alla risposta dell'Esercizio 6F.5.

Per gli Esercizi 6F.7-6F.10, utilizzate una calcolatrice grafica oppure un software matematico.

6F.7 Il criterio $6 < pH < 8$ è davvero una buona linea-guida per decidere quando l'autoprotolisi può essere ignora-

ta, o dovrebbe piuttosto essere modificato in $5 < pH < 8$? Nell'Esempio 6D.4, si è trovato che il pH di una soluzione 0,15 M di $NH_4Cl(aq)$ è 5,04. Tuttavia, nel calcolo è stato trascurato il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua al pH. Ripetete il calcolo del pH di questa soluzione tenendo conto dell'autoprotolisi dell'acqua.

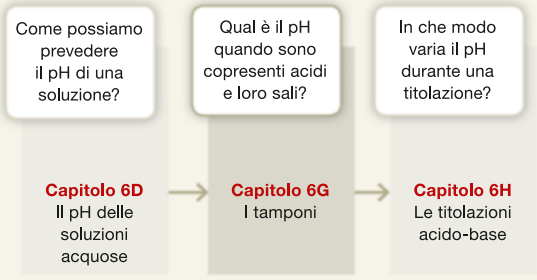
6F.8 Il criterio $6 < pH < 8$ è davvero una buona linea-guida per decidere quando l'autoprotolisi può essere ignorata, o dovrebbe piuttosto essere modificato in $6 < pH < 9{,}5$? Nell'Esempio 6D.5, si è trovato che il pH di una soluzione 0,15 M di $Ca(CH_3CO_2)_2(aq)$ è 9,11. Tuttavia, nel calcolo è stato trascurato il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua al pH. Ripetete il calcolo del pH di questa soluzione tenendo conto dell'autoprotolisi dell'acqua.

6F.9 (a) Calcolate il pH di HCN(aq) $8{,}50 \times 10^{-5}$ M e $7{,}37 \times 10^{-6}$ M trascurando l'effetto dell'autoprotolisi dell'acqua. (b) Ripetete i calcoli tenendo conto dell'autoprotolisi dell'acqua.

6F.10 (a) Calcolate il pH di HClO(aq) $1{,}89 \times 10^{-5}$ M e $9{,}64 \times 10^{-7}$ M trascurando l'effetto dell'autoprotolisi dell'acqua. (b) Ripetete i calcoli tenendo conto dell'autoprotolisi dell'acqua.

CAPITOLO **6G**

I tamponi



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le soluzioni tampone sono fondamentali per il controllo del pH delle soluzioni acquose impiegate in ambito industriale e dei fluidi negli organismi viventi.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete avere familiarità con i concetti di acidi e basi coniugati (Capitolo 6C) e con i calcoli all'equilibrio relativi ad acidi e basi deboli (Capitolo 6D).

Il controllo del pH è fondamentale per la capacità degli organismi – inclusi noi esseri umani – di sopravvivere, perché scostamenti anche minimi dal valore ottimale di pH possono causare un cambiamento di conformazione degli enzimi e quindi una perdita delle loro funzioni. Gli argomenti trattati in questo capitolo vengono utilizzati anche dalle industrie per controllare il pH delle miscele di reazione e per monitorare le acque naturali. In medicina e biologia, sono impiegati per controllare le condizioni delle cellule in coltura e *in vivo*, e per mantenere il corretto pH ematico. In agricoltura, vengono applicati per mantenere il suolo a un pH ottimale per la crescita delle piante. In laboratorio, infine, le informazioni contenute in questo capitolo sono impiegate per interpretare la variazione di pH di una soluzione durante una titolazione.

6G.1 L'azione tampone

Abbiamo visto come calcolare il pH della soluzione di un acido o di una base deboli (Capitolo 6D); ora supponiamo che sia presente anche il sale dell'acido o della base: in che modo esso influisce sul pH della soluzione? L'aspetto cruciale da tenere in mente in tutto questo capitolo è il fatto che, secondo la teoria di Brønsted–Lowry, gli ioni forniti da un sale possono essere essi stessi degli acidi o delle basi e quindi influenzare il pH.

Per meglio definire questa situazione pratica, immaginiamo di avere una soluzione di acido cloridrico diluito e di aggiungervi una quantità apprezzabile della base coniugata di HCl, ossia dello ione Cl^-, per esempio come cloruro di sodio. Poiché HCl è un acido è forte, la sua base coniugata è estremamente debole perciò non eserciterà alcun effetto sul pH. Il pH della soluzione HCl(aq) 0,10 M è 1,0, anche dopo che 0,10 mol NaCl siano state aggiunte a un litro di soluzione.

Supponiamo, ora, che la soluzione contenga invece acido acetico al quale sia stato aggiunto acetato di sodio. Dato che $CH_3CO_2^-$, la base coniugata di CH_3COOH, in acqua è una base debole, si può prevedere che la sua presenza debba fare aumentare il pH della soluzione. Analogamente immaginiamo di avere una soluzione di ammoniaca e di aggiungervi cloruro di ammonio. Lo ione NH_4^+ agisce da acido debole in acqua, quindi si potrà prevedere che la sua aggiunta debba fare diminuire il pH della soluzione. Come vedremo, simili «soluzioni miste», cioè soluzioni contenenti un acido o una base deboli e il sale corrispondente, forniscono un modo per stabilizzare il pH delle soluzioni acquose quali il plasma sanguigno, l'acqua marina e le miscele di reazione.

Un **tampone** (o *soluzione tampone*) è una soluzione mista il cui pH resiste al cambiamento in seguito all'aggiunta di piccole quantità di un acido o di una base forti. Un tampone è una soluzione acquosa di un acido debole e della sua base coniugata presente come sale, o di una base debole e del suo acido coniugato presente come sale. Esempi di tamponi sono le soluzioni di acido acetico e di acetato di sodio e le soluzioni di ammoniaca e di cloruro di ammonio. I tamponi sono utilizzati per calibrare i piaccametri, per coltivare i batteri e per controlla-

re il pH delle soluzioni nelle quali devono svolgersi certe reazioni chimiche. Li si somministra anche per via endovenosa ai pazienti ospedalizzati. Il nostro plasma è tamponato a pH = 7,4; l'oceano a circa pH = 8,4, grazie a un complesso processo tampone basato sulla presenza degli idrogenocarbonati e dei silicati.

Aggiungendo all'acqua pura una goccia di acido forte il pH muta in misura significativa, ma se la stessa quantità di acido viene aggiunta a un tampone, il pH rimane pressoché invariato. Per spiegare questo comportamento, consideriamo l'equilibrio dinamico tra un acido debole e la sua base coniugata in una soluzione acquosa che contenga quantità pressappoco uguali dell'acido (CH_3COOH) e del suo sale ($NaCH_3CO_2$):

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Aggiungendo poche gocce di acido a una simile soluzione, gli ioni H_3O^+ apportati trasferiscono protoni a quelli $CH_3CO_2^-$ formando molecole di CH_3COOH e di H_2O (**Figura 6G.1**). Dato che gli ioni acetato sottraggono ioni idronio alla soluzione, il pH rimane pressoché immutato, anche nel caso in cui sia stato aggiunto un acido forte. Di fatto gli ioni acetato agiscono da «scarico» per i protoni. Se, per contro, si aggiunge una piccola quantità di base, gli ioni OH^- apportati sottraggono protoni alle molecole di CH_3COOH producendo ioni $CH_3CO_2^-$ e molecole di H_2O. In questo caso le molecole dell'acido acetico fungono da sorgente di protoni. Poiché gli ioni OH^- aggiunti sono stati rimossi dalle molecole di CH_3COOH, la concentrazione di ioni OH^- rimane pressoché immutata, e la conseguenza è che anche la concentrazione H_3O^+ (e il pH) non si altera, o quasi, anche se la base è forte.

Un effetto simile ha luogo in una soluzione tampone contenente, quantità pressappoco uguali di base (NH_3) e del suo sale (NH_4Cl):

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Aggiungendo poche gocce di una base a una simile soluzione, gli ioni OH^- entranti rimuovono protoni da NH_4^+ formando molecole di NH_3 e di H_2O. Se si aggiunge un acido forte i protoni entranti si fissano alle molecole di NH_3 producendo ioni NH_4^+ e, quindi, vengono allontanati dalla soluzione. In entrambi i casi il pH rimane pressoché inalterato, anche se l'acido o la base è forte.

Riflessione Una soluzione acquosa di glicina, $^-O_2CCH_2NH_3^+$, che contiene sia un gruppo acido sia un gruppo basico, può fungere da tampone?

Un tampone è una miscela di una coppia acido-base coniugata debole che stabilizza il pH delle soluzioni mettendo a disposizione contemporaneamente una fonte di protoni e un modo per eliminarli.

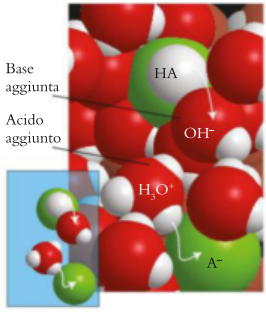


Figura 6G.1 Una soluzione può comportarsi da tampone se contiene un acido debole, HA, atto a cedere protoni se vi si aggiunge una base forte, e la sua base coniugata, A^-, che accetta protoni dagli acidi forti aggiunti. Nell'inserto, per semplicità, le molecole d'acqua sono rappresentate dallo sfondo blu.

6G.2 La costruzione di un tampone

Supponiamo di aver bisogno di un tampone caratterizzato da un determinato pH. Per esempio, coltiviamo batteri e dobbiamo assicurare un pH preciso per non comprometterne il metabolismo. Per scegliere il sistema tampone appropriato dobbiamo conoscere il valore del pH al quale un determinato tampone è capace di stabilizzare le soluzioni. Una miscela di un acido debole e del

Tabella 6G.1
La composizione di alcuni tamponi

Composizione		Calcolo del pH da...	Esempi	pK_a
Tamponi acidi (per pH <7)				
acido (HA)	base coniugata (A^-) sotto forma di sale MA	pK_a(HA)	$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$	4,75
			HNO_2/NO_2^-	3,37
			$HClO_2/ClO_2^-$	2,00
Tamponi basici (per pH > 7)				
base (B)	acido coniugato (HB^+) sotto forma di sale HBX	$pK_a(HB^+)$ applicando $pK_a(HB^+) + pK_b(B) = pK_w$	NH_4^+/NH_3	9,25
			$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	9,81
			$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,21

suo sale agirà da tampone a pH < 7 (lato acido della neutralità) e costituisce un **tampone acido**. Una miscela di una base debole e del suo sale agirà da tampone a pH > 7 (lato basico della neutralità) e costituisce un **tampone basico** (o «**tampone alcalino**»). Come mostra l'esempio seguente, per trovare il valore esatto del pH al quale una soluzione mista avente una specifica composizione agirà da tampone, si eseguono calcoli di equilibrio simili a quelli utilizzati nel Capitolo 6D. La Tabella 6G.1 riassume i dettagli della composizione di tamponi a pH acido e basico.

ESEMPIO 6G.1 **Il calcolo del pH di una soluzione tampone**

Si supponga di dover coltivare batteri che esigono un ambiente acido, e che si desideri preparare un tampone di pH prossimo a 4. Prepariamo una soluzione tampone contenente $NaCH_3CO_2$(aq) 0,040 M e CH_3COOH(aq) 0,080 M a 25 °C. Quale sarà il pH della soluzione?

PREVISIONE Se fosse presente solo l'acido debole, ci aspetteremmo pH < 7. Poiché è presente anche la sua base coniugata, il pH sarà sempre minore di 7 ma leggermente più alto rispetto al valore che compete alla soluzione del solo acido. (nell'Esempio 6D.1 per la soluzione del solo acido abbiamo calcolato pH = 2,92).

STRATEGIA Individuiamo prima di tutto l'acido e la base coniugata, poi formuliamo l'equilibrio di trasferimento protonico che li riguarda, riordiniamo l'espressione di K_a per ricavarne $[H_3O^+]$ e troviamo il pH.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che il grado di protonazione degli ioni acetato e il grado di deprotonazione delle molecole di acido acetico siano così piccoli che le concentrazioni delle due specie sono praticamente uguali a quelle iniziali (formali).

RISOLUZIONE L'acido è CH_3COOH e la sua base coniugata $CH_3CO_2^-$. L'equilibrio da considerare è

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Dalla Tabella 6C.1 si ha $pK_a = 4,75$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Si trova la concentrazione di equilibrio degli ioni H_3O^+ dall'espressione di K_a riorganizzata in:

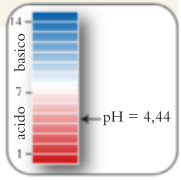
$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

Si approssimano le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della base ai loro valori iniziali (formali).

$$[H_3O^+] \approx (1,8 \times 10^{-5}) \times \frac{0,080}{0,040} = 3,6 \times 10^{-5}$$

Da $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH \approx -\log (3,6\ldots \times 10^{-5}) = 4,44$$



CONCLUSIONE Come previsto, la soluzione è meno acida di quanto sarebbe se fosse presente solo l'acido (pH = 2,92) e agisce da tampone a pH ≈ 4.

Autoesame 6G.1A Calcolate il pH di una soluzione tampone contenente HNO_2(aq) 0,15 M e $NaNO_2$(aq) 0,20 M. [*Risposta*: 3,49]

Autoesame 6G.1B Calcolate il pH di una soluzione tampone contenente NH_4Cl(aq) 0,040 M e NH_3(aq) 0,030 M.

Esercizi correlati 6G.7-6G.10

Lo scopo dell'uso di un tampone è stabilizzare una soluzione rispetto a cambiamenti del pH dovuti all'aggiunta di una base forte o di un acido forte. L'esempio seguente mostra come calcolare l'effetto prodotto sul pH di un tampone acido dall'aggiunta di un acido o di una base.

ESEMPIO 6G.2 **Il calcolo della variazione di pH di una soluzione tampone**

State continuando a usare il tampone che avete preparato nell'Esempio 6G.1 ma siete preoccupati dell'effetto sul pH che avrà l'aggiunta di idrossido di sodio, perché un'eventuale variazione potrebbe compromettere il vostro esperimento. Supponete di disciogliere 1,2 g di idrossido di sodio (0,030 mol NaOH) in 500 mL della soluzione tampone descritta nell'Esempio 6G.1. Calcolate il pH della soluzione risultante e la corrispondente variazione del pH.

PREVISIONE Poiché la soluzione tampone contiene un acido debole che reagirà con la base forte, ci si aspetta solo un piccolo cambiamento del pH dal valore iniziale di 4,44.

STRATEGIA Questo genere di problemi si risolve in due passaggi. Dapprima si calcolano le concentrazioni dell'acido e della base coniugata notando che gli ioni OH^- aggiunti alla soluzione tampone reagiscono con una parte dell'acido del sistema tampone, diminuendo la quantità dell'acido e aumentando della stessa misura la quantità della base coniugata. Successivamente si riordina l'espressione di K_a per ricavare il pH della soluzione come si è fatto nell'Esempio 6G.1.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della sua base coniugata rimangano all'incirca identiche a quelle iniziali (formali) dopo la neutralizzazione e che tale reazione proceda fino a completamento. Si supponga che il volume della soluzione non si sia alterato.

RISOLUZIONE L'equilibrio di trasferimento protonico è

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

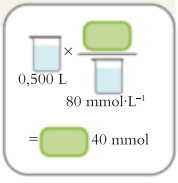
Utilizziamo i dati dell' Esempio 6G.1, tra i quali $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. L'$OH^-$ derivante dall'NaOH aggiunto reagisce con CH_3COOH secondo la reazione

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

Fase 1 Si trova la nuova concentrazione dell'acido.

Si stabilisce la quantità iniziale di CH_3COOH nella soluzione da $n_J = V[J]$:

$$n(CH_3COOH)_{iniziale} = 0{,}500\ L \times 0{,}080\ mol{\cdot}L^{-1}$$
$$= 0{,}040\ mol$$

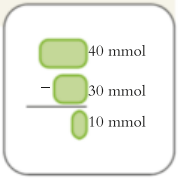


Si stabilisce la quantità di CH_3COOH che viene consumata nella reazione utilizzando 1 mol $CH_3COOH \triangleq$ 1 mol OH^-:

$$n(CH_3COOH)_{consumata} = 0{,}030\ mol\ OH^- \times \frac{1\ mol\ CH_3COOH}{1\ mol\ OH^-}$$
$$= 0{,}030\ mol\ CH_3COOH$$

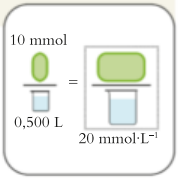
Si calcola la quantità di CH_3COOH residua da $n_{finale} = n_{iniziale} - n_{consumata}$:

$$n(CH_3COOH)_{finale} = 0{,}040\ mol - 0{,}030\ mol = 0{,}010\ mol$$



Da $[J] = n_J/V$,

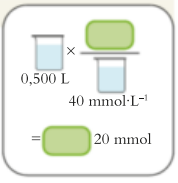
$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}010\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}020\ mol{\cdot}L^{-1}$$



Fase 2 Si calcola la nuova concentrazione della base coniugata.

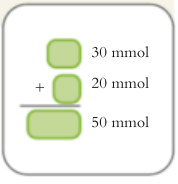
Si stabilisce la quantità iniziale di $CH_3CO_2^-$ nella soluzione da $n_J = V[J]$:

$$n(CH_3CO_2^-)_{iniziale} = 0{,}500\ L \times 0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1} = 0{,}020\ mol$$



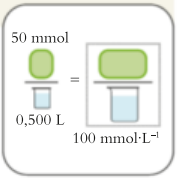
Si addizionano le 0,030 mol $CH_3CO_2^-$ formate per effetto della reazione:

$$n(CH_3CO_2^-)_{finale} = 0{,}020\ mol + 0{,}030\ mol = 0{,}050\ mol$$



Da $[J] = n_J/V$.

$$[CH_3CO_2^-] = \frac{0{,}050\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$$



Fase 3 Si calcola il pH.

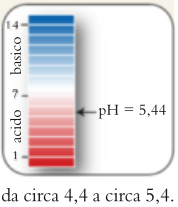
Si ricava $[H_3O^+]$ da $[H_3O^+] = K_a[CH_3COOH]/[CH_3CO_2^-]$, approssimando le concentrazioni dell'acido e della base ai loro valori immediatamente succesivi alla neutralizzazione.

$$[H_3O^+] \approx (1{,}8 \times 10^{-5}) \times \frac{0{,}020}{0{,}10} = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

Da $pH = -\log[H_3O^+]$,

$$pH \approx -\log(3{,}6 \times 10^{-6}) = 5{,}44$$

La variazione di pH è 5,44 – 4,44 = 1,00.



CONCLUSIONE Come previsto, il pH della soluzione subisce solo un lieve cambiamento passando da circa 4,4 a circa 5,4.

Autoesame 6G.2A Supponete di disciogliere 0,0200 mol NaOH(s) in 300 mL della soluzione tampone esaminata nell'Esempio 6G.1. Calcolate il pH della soluzione risultante e la variazione da esso subita.

[*Risposta*: 5,65, aumento di 1,21]

Autoesame 6G.2B Supponete di disciogliere 0,0100 mol HCl(g) in 500 mL della soluzione tampone dell' Esempio 6G.1. Calcolate il pH della soluzione risultante e la variazione da esso subita.

Esercizi correlati 6G.11, 6G.12

Spesso i tamponi sono preparati con concentrazioni uguali dell'acido e della base coniugati. In tal modo il sistema può contare su quantità di «sorgente» e «scarico» di protoni adeguate a stabilizzare la soluzione rispetto a cambiamenti di pH in entrambe le direzioni. Il pH di tali soluzioni **equimolari** si può calcolare facilmente. Consideriamo l'equilibrio:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \quad (\mathbf{A})$$

I valori di [HA] e di $[A^-]$ che figurano nell'espressione di K_a sono le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della base in soluzione, non le concentrazio-

ni inizialmente aggiunte. Tuttavia, un acido debole, HA, perde in genere solo una minuscola frazione di protoni e quindi [HA] è praticamente identica alla concentrazione utilizzata per preparare il tampone, $[HA]_{iniziale}$. Analogamente, solo una minuscola frazione della base debole, A^-, accetta protoni, e quindi $[A^-]$ è praticamente identica alla concentrazione della base utilizzata per preparare il tampone $[A^-]_{iniziale}$. Poiché le due concentrazioni iniziali sono identiche, si può scrivere

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+][A^-]_{iniziale}}{[HA]_{iniziale}} \overset{\text{Si elidono i termini in blu}}{=} [H_3O^+]$$

Ne segue, passando al logaritmo negativo di entrambi i membri dell'uguaglianza, che quando $[HA]_{iniziale} = [A^-]_{iniziale}$,

$$pH = pK_a \qquad (1)$$

Questo risultato estremamente semplice facilita la scelta iniziale del tampone: basta trovare un acido il cui pK_a sia prossimo al pH desiderato e preparare la soluzione equimolare dell'acido e della sua base coniugata.

Le miscele che contengono il sale e l'acido (o la base) in concentrazione diversa, per esempio quelle prese in esame negli Esempi 6G.1 e 6G.2, sono anch'esse tamponi, ma possono dimostrarsi meno efficienti di quelli nei quali le due concentrazioni sono quasi uguali. La Tabella 6G.1 elenca alcuni tamponi d'uso comune.

Autoesame 6G.3A Quale dei sistemi tampone riportati dalla Tabella 6G.1 costituirebbe una buona scelta per preparare un tampone a pH prossimo a 5?
[*Risposta*: $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$]

Autoesame 6G.3B Quale dei sistemi tampone riportati dalla Tabella 6G.1 costituirebbe una buona scelta per preparare un tampone a pH prossimo a 10?

Per abbassare il pH a cui agisce un tampone acido si può aggiungere un altro po' di acido debole. Il pH può essere abbassato anche aggiungendo un po' di acido forte, in modo da convertire una parte della base coniugata nel suo acido debole. Per innalzare il pH di un simile tampone bisogna aumentare la concentrazione della base coniugata dell'acido aggiungendo più sale (che introduce più base A^-) o, in alternativa, aggiungendo una base forte, per convertire parte dell'acido nel sale.

Spesso, è utile fare una stima rapida del pH del tampone servendosi di una forma dell'espressione di K_a che fornisca direttamente il pH, per qualsiasi composizione della miscela. Per quanto concerne l'equilibrio della reazione A si può riordinare l'espressione di K_a in

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

da cui discende, traendo i logaritmi negativi di entrambi i membri,

$$\overbrace{-\log [H_3O^+]}^{pH} = \overbrace{-\log K_a}^{pK_a} - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Poi, essendo $\log x = -\log (1/x)$,

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Come abbiamo visto, [HA] può essere approssimata con $[HA]_{iniziale}$ (che scriveremo come $[acido]_{iniziale}$) e $[A^-]$ con $[A^-]_{iniziale}$ (che scriveremo come $[base]_{iniziale}$); il risultato che si ottiene è l'**equazione di Henderson-Hasselbalch**:

$$pH \approx pK_a + \log \frac{[base]_{iniziale}}{[acido]_{iniziale}} \qquad (2)$$

Per un tampone acido acetico/acetato, l'espressione assume la forma

$$\text{pH} \approx \text{p}K_\text{a}(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_\text{iniziale}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_\text{iniziale}}$$

L'Equazione 2 può essere adoperata anche nel caso di un tampone basico, con $\text{p}K_\text{a}$ riferito all'acido coniugato della base. Per esempio, nel caso di un tampone ammoniaca, useremo il $\text{p}K_\text{a}$ di NH_4^+ e identificheremo la «base» con NH_3 e «l'acido» con NH_4^+. Se si dispone solamente di $\text{p}K_\text{b}$, si ricava $\text{p}K_\text{a}$ applicando l'Equazione 5b del Capitolo 6C ($\text{p}K_\text{a} + \text{p}K_\text{b} = \text{p}K_\text{w}$). Pertanto per un tampone ammoniaca/ammonio si può scrivere

$$\text{pH} \approx \text{p}K_\text{a}(NH_4^+) + \log \frac{[NH_3]_\text{iniziale}}{[NH_4^+]_\text{iniziale}}$$

Nella pratica l'equazione di Henderson-Hasselbalch si applica per stimare rapidamente il pH della soluzione mista che si intende usare come tampone, poi si regola il pH al valore esatto necessario aggiungendo acido o base e seguendo la variazione del pH strumentalmente (con il piaccametro).

ESEMPIO 6G.3 **La scelta della composizione di una soluzione tampone con un pH determinato**

Gli ioni carbonato e idrogenocarbonato (bicarbonato) contribuiscono a tamponare un gran numero di sistemi naturali. State studiando il loro ruolo nelle acque sotterranee che percolano, attraverso delle colline calcaree, in un sistema di grotte recentemente scoperto, e dovete comprendere in che modo è controllato il pH dell'acqua. Calcolate il rapporto tra le molarità degli ioni CO_3^{2-} e HCO_3^- necessario ad assicurare un tampone a pH = 9,50. Il $\text{p}K_{a2}$ di H_2CO_3 è 10,25.

PREVISIONE Poiché si desidera un pH minore del $\text{p}K_{a2}$ di H_2CO_3, il logaritmo nell'equazione di Henderson-Hasselbalch dovrà essere negativo; ciò implica che il rapporto delle concentrazioni $[\text{base}]_\text{iniziale}/[\text{acido}]_\text{iniziale}$ sarà minore di 1.

STRATEGIA Si riordina l'equazione di Henderson-Hasselbalch per ricavarne il rapporto tra le concentrazioni dell'acido debole e della sua base coniugata.

Quali ipotesi dovete fare? Come al solito, si approssimano le attività con le molarità. Come abbiamo visto, si parte assumendo che le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della sua base coniugata siano approssimabili con le rispettive concentrazioni iniziali.

RISOLUZIONE Nell'equilibrio $HCO_3^-(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons H_3O^+(\text{aq}) + CO_3^{2-}$, l'acido è HCO_3^- e la sua base coniugata CO_3^{2-}. Dal Capitolo 6E sappiamo di potere ignorare l'H_2CO_3 formato.

Da $\text{pH} \approx \text{p}K_\text{a} + \log([\text{base}]_\text{iniziale}/[\text{acido}]_\text{iniziale})$,

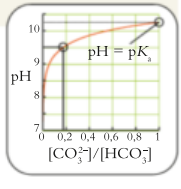
$$\log \frac{[\text{base}]_\text{iniziale}}{[\text{acido}]_\text{iniziale}} \approx \text{pH} - \text{p}K_\text{a}$$

Utilizzando la concentrazione iniziale di CO_3^{2-} per la base e quella di HCO_3^- per l'acido e sostituendo i valori di pH e $\text{p}K_\text{a}$,

$$\log \frac{[CO_3^{2-}]_\text{iniziale}}{[HCO_3^-]_\text{iniziale}} \approx 9{,}50 - 10{,}25 = -0{,}75$$

Applicando $x = 10^{\log x}$:

$$\frac{[CO_3^{2-}]_\text{iniziale}}{[HCO_3^-]_\text{iniziale}} \approx 10^{-0{,}75} = 0{,}18$$



CONCLUSIONE La soluzione agisce da tampone a pH prossimo a 9,50 se la si prepara mescolando i soluti nel rapporto 0,18 mol CO_3^{2-} a 1,0 mol HCO_3^-. Come previsto, il rapporto delle concentrazioni è minore di 1.

Autoesame 6G.4A Calcolate il rapporto tra le molarità degli ioni acetato e dell'acido acetico necessario a dare un tampone a pH 5,25. Il $\text{p}K_\text{a}$ di CH_3COOH è 4,75.

[*Risposta*: 3,16]

Autoesame 6G.4B Calcolate il rapporto tra le molarità degli ioni benzoato e dell'acido benzoico (C_6H_5COOH) necessario a dare un tampone a pH 3,50. Il pK_a di C_6H_5COOH è 4,19.

Esercizi correlati 6G.15, 6G.16

Posto che l'acido e la base che costituiscono una soluzione tampone abbiano pressappoco la stessa concentrazione, il pH sarà prossimo al pK_a della componente acido debole.

6G.3 La capacità tamponante

Un tampone riesce ad assorbire solo un certo numero di protoni, proprio come una spugna che può assorbire solo una certa quantità di acqua. Se alla soluzione si aggiunge troppo acido forte o troppa base forte, la sorgente e lo scarico di protoni a un certo punto si esauriscono. La **capacità tamponante** coincide con la massima quantità di acido o di base che si può aggiungere prima che il tampone perda la capacità di resistere a variazioni consistenti del pH. Un tampone a elevata capacità tamponante resiste più di uno a bassa capacità. Il tampone si esaurisce quando la maggior parte della base debole si è trasformata nel proprio acido coniugato o quando la maggior parte dell'acido debole si è trasformata nella propria base coniugata. I tamponi concentrati possiedono, a parità di volume, maggiore capacità dei tamponi diluiti.

La capacità tamponante dipende anche dalla concentrazione relativa dell'acido e della base deboli. In parole povere, si può riscontrare sperimentalmente che il tampone ha una elevata capacità di stabilizzare il pH nei confronti dell'aggiunta di un acido quando la quantità della base è almeno pari al 10% di quella dell'acido debole, altrimenti, all'aggiunta di un acido forte, la base debole si consuma rapidamente. Analogamente un tampone ha una elevata capacità di stabilizzare il pH nei confronti dell'aggiunta di una base quando la quantità dell'acido debole è almeno il 10% di quella della base debole, altrimenti l'aggiunta di una base forte esaurisce rapidamente l'acido debole.

Queste cifre possono servire a esprimere il campo dell'azione tampone in funzione del pH della soluzione. L'equazione di Henderson-Hasselbalch mostra che, se l'acido è 10 volte più abbondante della base ([acido] = 10[base]), il pH della soluzione risulta

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{base}]}{10[\mathrm{base}]} = \mathrm{p}K_a + \overbrace{\log\frac{1}{10}}^{-1} = \mathrm{p}K_a - 1 \qquad \textbf{(3a)}$$

Similmente, se la base è 10 volte più abbondante dell'acido ([base] = 10[acido]), il pH è

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{10[\mathrm{acido}]}{[\mathrm{acido}]} = \mathrm{p}K_a + \overbrace{\log 10}^{+1} = \mathrm{p}K_a + 1 \qquad \textbf{(3b)}$$

In conclusione, il campo delle concentrazioni determinato sperimentalmente si traduce in un campo di pH pari a ± 1. In altre parole il tampone agisce nel modo più efficace entro un campo di ± 1 unità di pK_a (**Figura 6G.2**). Per esempio, essendo 7,21 il pK_a di $H_2PO_4^-$, possiamo prevedere che il tampone KH_2PO_4/K_2HPO_4 agirà al meglio tra pH = 6,2 e pH = 8,2.

La composizione del plasma sanguigno, nel quale la concentrazione degli ioni HCO_3^- è circa 20 volte maggiore di quella di H_2CO_3, sembra uscire dal campo del tampone ottimale, ma i principali prodotti di rifiuto delle cellule viventi

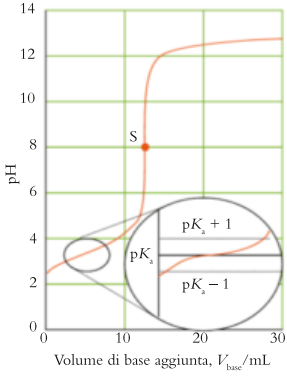


Figura 6G.2 Il grafico mostra come cambia il pH di un acido debole per l'aggiunta di una base forte. Quando l'acido e la base coniugati sono presenti in concentrazioni comparabili, il pH varia pochissimo aggiungendo una base forte (o un acido forte). Questa condizione corrisponde alla porzione della curva quasi orizzontale. Come mostra l'inserto, il pH si colloca a p$K_a \pm 1$ per un ampio arco di concentrazioni. S indica il punto stechiometrico (vedi *Fondamenti* L).

sono acidi carbossilici come l'acido lattico. Il plasma, con la sua concentrazione di ioni HCO_3^- relativamente elevata, può far fronte all'impennata improvvisa di ioni idrogeno provenienti da tali acidi. L'elevata proporzione di HCO_3^- serve anche a far fronte a perturbazioni che conducano a eccessiva acidità, come alcune malattie o lo shock da ustioni (Scheda 6G.1).

SCHEDA 6G.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza?

I tamponi fisiologici* I sistemi tampone sono talmente indispensabili all'esistenza degli organismi viventi che la minaccia più immediata per la sopravvivenza di una persona gravemente ferita o ustionata è la modificazione del pH del sangue. Normalmente i processi metabolici mantengono il pH del sangue umano entro un campo ristretto (7,35-7,45) e, per controllare il pH ematico, l'organismo si serve fondamentalmente del sistema ionico acido carbonico/idrogenocarbonato (bicarbonato). Nel sangue il rapporto normale tra HCO_3^- e H_2CO_3 è 20:1, con la maggior parte dell'acido carbonico sotto forma di CO_2 disciolta. Quando la concentrazione di HCO_3^- aumenta rispetto a quella di H_2CO_3 il pH si innalza. Se il pH supera la soglia ordinaria, la condizione si definisce *alcalosi*. Al contrario, quando il suddetto rapporto diminuisce, il pH si abbassa. Se il valore del pH scende al di sotto del valore ordinario, la condizione è detta *acidosi*. Poiché tali condizioni minacciano la sopravvivenza e possono causare il decesso nel giro di pochi minuti, è decisivo identificare la causa dello sbilancio e curarla tempestivamente.

L'organismo mantiene costante il pH ematico tramite due meccanismi fondamentali: la respirazione e l'escrezione. La concentrazione dell'acido carbonico è controllata dalla respirazione: nell'espirare ci impoveriamo di CO_2 e, di conseguenza, impoveriamo il sangue di H_2CO_3. Tale diminuzione della concentrazione acida fa aumentare il pH ematico. Respirando frequentemente e profondamente cediamo ancor più CO_2 e facciamo diminuire la concentrazione dell'acido carbonico nel sangue, facendo rapidamente elevare il pH. La concentrazione dello ione bicarbonato è controllata dal suo tasso di emissione con le urine.

L'*acidosi respiratoria* insorge quando la respirazione insufficiente, causata dall'asma, dalla polmonite, dall'enfisema o dall'inalazione di fumo, eleva la concentrazione di CO_2 nel sangue e quindi quella di H_2CO_3. In genere l'acidosi respiratoria si cura con la ventilazione meccanica che, migliorando l'espirazione, aumenta la quantità escreta di CO_2 e innalza il pH ematico. In molti casi di asma i farmaci possono facilitare la respirazione dilatando i bronchi.

L'*acidosi metabolica* è dovuta all'immissione nel circolo sanguigno di quantità eccessive di acido lattico e di altri sottoprodotti acidi del metabolismo. Questi reagiscono con il bicarbonato e producono H_2CO_3, spostando il rapporto HCO_3^-/H_2CO_3 verso valori più bassi. L'attività fisica intensa, il diabete e il digiuno possono tutti dar luogo ad acidosi metabolica. La normale risposta dell'organismo consiste nell'aumentare la frequenza respiratoria onde eliminare una parte della CO_2; è quello che avviene quando corriamo in salita, per esempio.

L'acidosi metabolica può insorgere anche a seguito di ustioni. Il plasma sanguigno affluisce dal sistema circolatorio all'area ferita producendo un edema e riducendo il volume del sangue circolante. Se l'area ustionata è ampia, questa perdita di volume sanguigno può essere sufficiente a ridurre il flusso e il rifornimento di ossigeno a tutti i tessuti. A sua volta la mancanza di ossigeno fa sì che i tessuti producano un eccesso di acido lattico, che provoca l'acidosi metabolica. Per attenuare la diminuzione del pH la persona ferita respira più intensamente per eliminare l'eccesso di CO_2, ma, se il volume del sangue scende ulteriormente, declina la pressione arteriosa, diminuisce l'escrezione di CO_2 e l'acidosi si aggrava. I soggetti che si trovano in questo stato stanno subendo uno shock e, se non vengono prontamente soccorsi, sono destinati a morire.



Figura 1 Ai soggetti che hanno subito traumi gravi deve essere somministrata immediatamente una soluzione endovenosa per contrastare i sintomi dello shock e tentare di mantenere inalterato il pH del sangue. (Ben Edwards/The Image Bank/Getty Images.)

Il rischio di shock può essere evitato o attenuato infondendo per via endovenosa grandi volumi di soluzione salina isotonica rispetto al sangue (cioè caratterizzata dalla stessa pressione osmotica, vedi Capitolo 5F), di solito una soluzione nota come *soluzione di Ringer lattato*. Il liquido introdotto aumenta il volume e il flusso sanguigno, migliorando l'apporto di ossigeno. Di conseguenza il rapporto $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ aumenta riportandosi verso i livelli normali e permette a persone ferite gravemente di sopravvivere. Spesso, uno dei primi interventi paramedici salvavita consiste nel somministrare liquidi per via endovenosa (Figura 1).

L'*alcalosi respiratoria* è un innalzamento del pH dovuto all'iperventilazione, che può essere causata dall'ansia o da febbre alta. L'organismo è in grado di controllare il pH sanguigno durante l'iperventilazione mediante lo svenimento, che fa rallentare la respirazione. Un intervento che può prevenire lo svenimento consiste nel far respirare il soggetto attraverso un sacchetto di carta, il che fa rientrare nei polmoni buona parte della CO_2 espirata.

L'*alcalosi metabolica* è l'aumento del pH derivante da malattia o da ingestione di sostanze nocive. Possono provocarla il vomito persistente oppure l'uso eccessivo di diuretici. Anche in questo caso l'organismo compensa, ma abbassando il ritmo respiratorio.

Esercizi correlati: 6.39 e 6.40.

(*segue*)

* La scheda comprende contributi di B. A. Pruitt e A. D. Mason, medici dell' U.S. Army Institute of Surgical Research.

SCHEDA 6G.1 (*continua*)

Ulteriori letture

J. C. Charles and R. J. Heilman, «Metabolic acidosis», *Hospital Physician*, Marzo 2005, pp. 37–42. J. Squires, «Artificial blood», *Science*, vol 295, Feb. 8, 2002, pp. 1002–1005. C. G. Morris and J. Low, «Metabolic acidosis in the critically ill: Part 2. Causes and treatment», Anaesthesia, vol. 63, 2008, pp. 396–411

La capacità di un tampone dipende dalla sua concentrazione e dal suo pH. Un tampone più concentrato è in grado di reagire con una maggiore quantità di acido o di base aggiunta. Le soluzioni tampone sono generalmente più efficaci nel campo $pK_a \pm 1$.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le soluzioni contenenti acidi deboli e le loro basi coniugate si oppongono alle variazioni di pH quando viene aggiunto un acido o una base. Avete visto inoltre che una soluzione ha una capacità tamponante ottimale quando l'acido e la base coniugati hanno la stessa concentrazione. Infine, avete visto che soluzioni tampone a concentrazione maggiore possono contrastare l'aggiunta di quantità maggiori di acido o base rispetto ad analoghe soluzioni a concentrazione minore.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il pH di una soluzione tampone (Esempio 6G.1).
- ☐ **2.** Calcolare la variazione di pH di una soluzione tampone quando vengono aggiunti un acido o una base (Esempio 6D.2).
- ☐ **3.** Calcolare la composizione di una soluzione tampone che agisca al pH desiderato (Esempio 6G.3).
- ☐ **4.** Scegliere il tampone più adatto per il pH desiderato, che si opponga in modo efficace alle variazioni di pH (Paragrafi 6G.2 e 6G.3).

CAPITOLO 6G Esercizi

Per i valori di K_a e di K_b, fate riferimento alle Tabelle 6C.1, 6C.2 e 6E.1. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6G.1 Spiegate che cosa succede (a) alla concentrazione degli ioni H_3O^+ in una soluzione di acido acetico alla quale si aggiunga acetato di sodio; (b) alla percentuale di deprotonazione dell'acido benzoico dopo l'aggiunta di acido cloridrico alla soluzione; (c) al pH di una soluzione acquosa di ammoniaca quando si aggiunge cloruro di ammonio solido.

6G.2 Spiegate che cosa succede (a) al pH di una soluzione di acido fosforico cui si aggiunga diidrogenofosfato di sodio solido; (b) alla percentuale di deprotonazione di HCN in una soluzione di questo acido cui si aggiunga acido bromidrico; (c) alla concentrazione di ioni H_3O^+ quando si aggiunga cloruro di piridinio alla soluzione acquosa della base piridina.

6G.3 Si è constatato che il pH di una soluzione equimolare di acido glicerico e di glicerato di sodio è 3,52. (a) Quali sono il pK_a e la K_a dell'acido glicerico? (b) Quale sarebbe il pH della soluzione se la concentrazione dell'acido fosse doppia rispetto a quella del sale?

6G.4 Si è constatato che il pH di una soluzione equimolare di saccarina, un dolcificante artificiale, e del suo sale sodico è 3,08. (a) Quali sono il pK_a e la K_a della saccarina? (b) Quale sarebbe il pH della soluzione se la concentrazione dell'acido fosse doppia rispetto a quella del sale?

6G.5 Qual è la concentrazione degli ioni idronio (a) in una soluzione di HCN(aq) 0,075 M e NaCN(aq) 0,060 M; (b) in una soluzione di NH_2NH_2(aq) 0,20 M e NaCl(aq) 0,30 M; (c) in una soluzione di HCN(aq) 0,015 M e NaCN(aq) 0,030 M; (d) in una soluzione di NH_2NH_2(aq) 0,125 M e NH_2NH_3Br(aq) 0,125 M?

6G.6 Qual è la concentrazione degli ioni idronio (a) in una soluzione di HBrO(aq) 0,12 M e NaBrO(aq) 0,160 M; (b) in una soluzione di CH_3NH_2(aq) 0,250 M e CH_3NH_3Cl(aq) 0,150 M; (c) in una soluzione di HBrO(aq) 0,160 M e NaBrO(aq) 0,320 M; (d) in una soluzione di CH_3NH_2(aq) 0,250 M e NaBr(aq) 0,250 M?

6G.7 Determinate pH e pOH di (a) una soluzione di $NaHSO_4$(aq) 0,50 M e Na_2SO_4(aq) 0,25 M; (b) una soluzione di $NaHSO_4$(aq) 0,50 M e Na_2SO_4(aq) 0,10 M; (c) una soluzione di $NaHSO_4$(aq) 0,50 M e Na_2SO_4(aq) 0,50 M.

6G.8 Calcolate pH e pOH di (a) una soluzione di Na_2HPO_4(aq) 0,23 M e Na_3PO_4(aq) 0,18 M; (b) una soluzione di Na_2HPO_4(aq) 0,45 M e Na_3PO_4(aq) 0,62 M; (c) una soluzione di Na_2HPO_4(aq) 0,16 M e Na_3PO_4(aq) 0,16 M.

6G.9 Calcolate il pH della soluzione ottenuta mescolando (a) 30,0 mL di HCN(aq) 0,050 M con 70,0 mL di NaCN(aq) 0,030 M; (b) 40,0 mL di HCN(aq) 0,030 M con 60,0 mL di NaCN(aq) 0,050 M; (c) 25,0 mL di HCN(aq) 0,105 M con 25,0 mL di NaCN(aq) 0,105 M.

6G.10 Calcolate il pH della soluzione che si ottiene mescolando (a) 0,100 L di $(CH_3)_2NH(aq)$ 0,050 M con 0,280 L di $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$ 0,040 M; (b) 45,0 mL di $(CH_3)_2NH(aq)$ 0,015 M con 86,0 mL di $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$ 0,200 M; (c) 100,0 mL di $(CH_3)_2NH(aq)$ 0,080 M con 40,0 mL di $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$ 0,075 M.

6G.11 Una soluzione tampone di volume 100,0 mL è costituita da $CH_3COOH(aq)$ 0,100 M e da $NaCH_3CO_2(aq)$ 0,100 M. (a) Qual è il pH e quale la sua variazione conseguente all'aggiunta di 10,0 mL di NaOH(aq) 0,950 M alla soluzione tampone? (b) Qual è il pH e quale la sua variazione conseguente all'aggiunta di 20,0 mL di $HNO_3(aq)$ 0,100 M alla soluzione iniziale?

6G.12 Una soluzione tampone di volume 100,0 mL è costituita da $Na_2HPO_4(aq)$ 0,140 M e da $KH_2PO_4(aq)$ 0,120 M. (a) Qual è il pH e quale la sua variazione conseguente all'aggiunta di 75,0 mL di NaOH(aq) 0,0100 M alla soluzione tampone? (b) Qual è il pH e quale la sua variazione conseguente all'aggiunta di 10,0 mL di $HNO_3(aq)$ 0,50 M alla soluzione iniziale?

6G.13 Il pH di HF(aq) 0,40 M è 1,93. Calcolate la variazione di pH in seguito all'aggiunta di 0,356 g di fluoruro di sodio a 50,0 mL di soluzione. Ignorate il possibile cambiamento del volume.

6G.14 Il pH di HBrO(aq) 0,50 M è 4,50. Calcolate la variazione di pH in seguito all'aggiunta di 5,10 g di ipobromito di sodio a 100 mL di soluzione. Ignorate il possibile cambiamento del volume.

6G.15 L'ipoclorito di sodio, NaClO, è ingrediente attivo di molti sbiancanti. Calcolate il rapporto delle concentrazioni di ClO^- e di HClO in una soluzione sbiancante il cui pH è regolato a 6,50 con l'uso di un acido o di una base forti.

6G.16 L'aspirina (acido acetilsalicilico, $K_a = 3{,}2 \times 10^{-4}$) è il prodotto della reazione tra l'acido salicilico e l'anidride acetica. Calcolate il rapporto tra le concentrazioni dello ione acetilsalicilato e dell'acido acetilsalicilico in una soluzione a pH 4,13, regolato tramite un acido o una base forti.

6G.17 Prevedete la regione di pH nella quale dovrebbero risultare efficaci i seguenti tamponi, supponendo uguali concentrazioni molari dell'acido e della sua base coniugata: (a) lattato di sodio e acido lattico; (b) benzoato di sodio e acido benzoico; (c) idrogenofosfato di potassio e fosfato di potassio; (d) idrogenofosfato di potassio e diidrogenofosfato di potassio; (e) idrossilammina e cloruro di idrossilammonio.

6G.18 Prevedete la regione di pH nella quale dovrebbero risultare efficaci i seguenti tamponi, supponendo l'equimolarità tra l'acido e la base coniugata: (a) nitrito di sodio e acido nitroso; (b) formiato di sodio e acido formico; (c) carbonato di sodio e idrogenocarbonato di sodio; (d) ammoniaca e cloruro di ammonio; (e) piridina e cloruro di piridinio.

6G.19 Suggerite un sistema coniugato acido-base che costituisca un tampone efficace a pH prossimo ai seguenti valori: (a) 2; (b) 7; (c) 3; (d) 12.

6G.20 Suggerite un sistema coniugato acido-base che costituisca un tampone efficace a pH prossimo ai seguenti valori: (a) 4; (b) 9; (c) 5; (d) 11.

6G.21 (a) Quale rapporto tra le concentrazioni di CO_3^{2-} e di HCO_3^- darebbe una soluzione tampone di pH 11,0? (b) Quale massa di K_2CO_3 occorre aggiungere a 1,00 L di $KHCO_3(aq)$ 0,100 M per ottenere una soluzione tampone di pH 11,0? (c) Quale massa di $KHCO_3$ occorre aggiungere a 1,00 L di $K_2CO_3(aq)$ 0,100 M per avere un tampone di pH 11,0? (d) Quale volume di $K_2CO_3(aq)$ 0,200 M si deve aggiungere a 100 mL di $KHCO_3(aq)$ 0,100 M per avere un tampone di pH 11,0?

6G.22 (a) Quale rapporto tra le concentrazioni di PO_4^{3-} e di HPO_4^{2-} darebbe una soluzione tampone di pH 12,0? (b) Quale massa di K_3PO_4 occorre aggiungere a 1,00 L di $K_2HPO_4(aq)$ 0,100 M per ottenere una soluzione tampone di pH 12,0? (c) Quale massa di K_2HPO_4 occorre aggiungere a 1,00 L di $K_3PO_4(aq)$ 0,100 M per avere un tampone di pH 12,0? (d) Quale volume di $K_3PO_4(aq)$ 0,150 M si deve aggiungere a 50,0 mL di $K_2HPO_4(aq)$ 0,100 M per avere un tampone di pH 12,0?

CAPITOLO **6H**

Le titolazioni acido-base

Qual è il pH quando sono copresenti acidi e loro sali?

In che modo varia il pH durante una titolazione?

Come possiamo prevedere il pH di una soluzione?

Capitolo 6G I tamponi → **Capitolo 6H** Le titolazioni acido-base ← **Capitolo 6D** Il pH delle soluzioni acquose

La tecnica analitica della **titolazione** si basa sull'aggiunta graduale di una soluzione, il cosiddetto **titolante**, da una buretta a una beuta che contiene il campione, detto **analita**. Se, per esempio, un chimico ambientale sta monitorando il drenaggio acido di una miniera e ha bisogno di conoscere la concentrazione dell'acido nell'acqua, l'analita sarebbe un campione dell'effluente dalla miniera, il titolante una soluzione basica di concentrazione nota. Al **punto stechiometrico** di una titolazione acido-base la quantità di OH^- (o di H_3O^+) aggiunta come titolante e uguale a quella di H_3O^+ (o di OH^-) inizialmente presente nell'analita. Le tecniche descritte in questo capitolo servono a riconoscere il ruolo delle varie specie ai fini del pH nei vari stadi di una titolazione e a scegliere l'indicatore appropriato per la titolazione stessa.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La capacità di calcolare il pH durante le titolazioni acido-base e la conoscenza di come impiegare gli indicatori vi permettono di interpretare i risultati quando eseguite questa procedura di laboratorio ampiamente utilizzata.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete sapere come si calcola il pH di soluzioni acidi e basi forti (Capitolo 6B) e di acidi e basi deboli (Capitolo 6D), e di tamponi (Capitolo 6G). Nel Paragrafo 6H.4 vi deve essere familiare anche l'equilibrio di trasferimento protonico degli acidi poliprotici. Dovreste avere anche una certa dimestichezza con la procedura generale di una titolazione, trattata in *Fondamenti* L.

6H.1 Le titolazioni acido forte-base forte

Quando un acido forte viene mischiato con una base forte, si verifica una reazione di neutralizzazione la cui equazione ionica netta è:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Tuttavia, per evitare errori di stechiometria è opportuno lavorare con l'equazione chimica completa. Per esempio, se si usa l'acido cloridrico per neutralizzare $Ca(OH)_2$, bisogna considerare il fatto che ogni unità formula di $Ca(OH)_2$ libera due ioni OH^-:

$$2\,HCl(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Il diagramma del pH dell'analita in funzione del volume di titolante aggiunto è detto **curva del pH**. La forma riportata dalla Figura 6H.1 è tipica delle titolazioni in cui si aggiunga un acido forte a una base forte. Inizialmente il pH declina lentamente, poi, in prossimità del punto stechiometrico, subisce una brusca diminuzione, passando per 7. In questo momento l'indicatore muta di colore (*vira*) oppure, se l'operazione è effettuata in un titolatore automatico, si registra una risposta elettronica all'improvviso variare del pH. Di norma, le titolazioni terminano a questo punto. Tuttavia, se si continua a titolare, il pH declina lentamente verso il valore dell'acido in quanto tale, poiché la diluizione apportata dall'analita originario perde progressivamente importanza. L'inserto «In pratica…» 6H.1 spiega come determinare i valori di pH in qualsiasi stadio della titolazione.

La Figura 6H.2 illustra la curva del pH relativa alla titolazione di un acido forte (l'analita) con una base forte (il titolante). La curva costituisce l'immagine speculare del caso precedente, la titolazione di base forte con acido forte.

O Il vecchio termine «punto equivalente» è ancora utilizzato comunemente per indicare il punto stechiometrico.

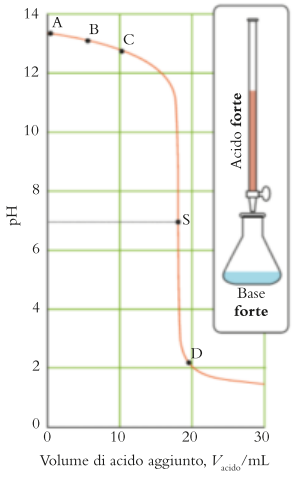


Figura 6H.1 Variazione del pH durante la titolazione di una base forte, 25,00 mL di NaOH(aq) 0,250 M, con un acido forte, HCl(aq) 0,340 M. Il punto stechiometrico (S) si situa a pH = 7. Gli altri punti della curva del pH sono illustrati dall'Esempio 6H.1.

IN PRATICA… **6H.1 Come calcolare il pH durante la titolazione acido forte-base forte**

Il fondamento concettuale

Durante la titolazione di un acido forte con una base forte il pH è governato dalla specie maggiormente rappresentata in soluzione.

Il procedimento

Si trova, innanzitutto, in base alla stechiometria della reazione, la quantità dell'acido o della base in eccesso nel punto di interesse.

Fase 1 Si calcola la quantità degli ioni H_3O^+ (se l'analita è un acido forte) o degli ioni OH^- (se l'analita è una base forte) nella soluzione originale dell'analita, a partire dalla molarità e dal volume dell'analita stesso (si usa $n_J = V[J]$, dove J è H_3O^+ o OH^-).

Fase 2 Si calcola la quantità degli ioni OH^- (se il titolante è una base forte) o degli ioni H_3O^+ (se il titolante è un acido forte) presente nel volume di titolante aggiunto, in base al prodotto della molarità del titolante per il volume (si usa $n_J = V[J]$, dove J è OH^- o H_3O^+).

Fase 3 Si scrive l'equazione chimica della neutralizzazione e si ricava dalla stechiometria della reazione la quantità di H_3O^+ (o di OH^- se l'analita è una base forte) che rimane nella soluzione dell'analita dopo la reazione con il titolante aggiunto; quindi si sottrae dal numero di moli iniziale il numero di moli di ioni H_3O^+ o OH^- che hanno reagito.

Poi, si determina la concentrazione.

Fase 4 In base alla quantità residua di H_3O^+ (o di OH^-) e al volume *totale* delle soluzioni combinate, $V = V_{analita} + V_{titolante}$, si trova la molarità degli ioni H_3O^+ (o OH^-) nella soluzione, da $[J] = n_J/V$.

Infine, si calcola il pH.

Fase 5 Se l'acido è in eccesso, si calcola il logaritmo negativo della molarità H_3O^+. Se la base è in eccesso, si trova pOH e poi lo si trasforma in pH tramite $pH + pOH = pK_w$.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6H.1.

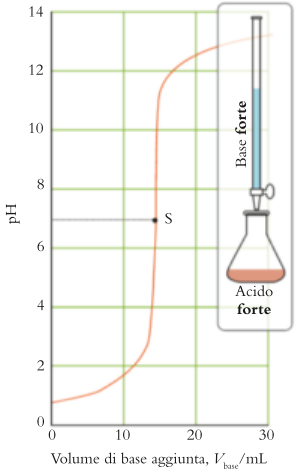


Figura 6H.2 Variazione del pH durante la tipica titolazione di un acido forte (l'analita) con una base forte (il titolante). Il punto stechiometrico (S) si trova a pH = 7. VideoLab 6H.2

ESEMPIO 6H.1 **Il calcolo dei punti della curva del pH per una titolazione acido forte-base forte**

Si supponga di voler verificare l'accuratezza di un piaccametro impiegato per le titolazioni e, a tale scopo, di calcolare i valori di pH attesi in diversi punti della titolazione. L'analita è inizialmente costituito da 25,00 mL di NaOH(aq) 0,250 M e il titolante da HCl(aq) 0,340 M. Calcolate (a) il pH iniziale della soluzione dell'analita e (b) il pH dopo l'aggiunta di 5,00 mL di titolante.

PREVISIONE Ci si aspetta che con l'aggiunta dell'acido il pH diminuisca leggermente rispetto al valore iniziale.

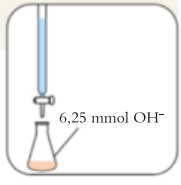
STRATEGIA Per la parte (a) si determina il pOH della soluzione e poi lo si converte in pH. Per la parte (b) si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica…» 6H.1.

Quali ipotesi dovete fare? Dovete assumere che siano presenti quantità tali di acido o di base che l'autoprotolisi dell'acqua non contribuisca in maniera significativa al pH.

RISOLUZIONE (a) Inizialmente il pOH dell'analita è $pOH = -\log 0{,}250 = 0{,}602$, per cui $pH = 14{,}00 - 0{,}602 = 13{,}40$. Si tratta del punto A della figura 6H.1. (b) Si segue il procedimento delineato nell'inserto «In pratica…» 6H.1.

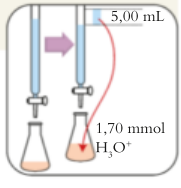
Fase 1 Si trova la quantità di ioni OH^- inizialmente presente da $n_J = V[J]$, dove J è OH^-.

$$n(OH^-) = (25{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}250\ mol \cdot L^{-1}) = 6{,}25 \times 10^{-3} mol = 6{,}25\ mmol$$



Fase 2 Si trova la quantità di ioni H_3O^+ presenti nel volume di titolante da $n_J = V[J]$, dove J è H_3O^+.

$$n(H_3O^+) = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}340\ mol \cdot L^{-1}) = 1{,}70 \times 10^{-3}\ mol = 1{,}70\ mmol$$



Fase 3 Si scrive l'equazione chimica bilanciata per la reazione di neutralizzazione:

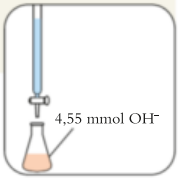
$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Si usa la stechiometria della reazione, 1 mol NaOH ≙ 1 mol HCl nella forma 1 mol OH^- ≙ 1 mol H_3O^+, per trovare la quantità di ioni OH^- che ha reagito con il titolante aggiunto:

$$n(OH^-) = 1{,}70 \text{ mmol } H_3O^+ \times \frac{1 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol } H_3O^+} = 1{,}70 \text{ mmol } OH^-$$

Per trovare la quantità di ioni OH^- che rimane nella soluzione dell'analita, si sottrae la quantità di ioni OH^- che ha reagito dalla quantità iniziale.

$$n(OH^-)_{finale} = 6{,}25 \text{ mmol} - 1{,}70 \text{ mmol} = 4{,}55 \text{ mmol}$$

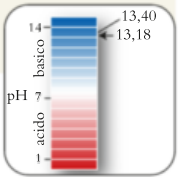


Fase 4 Si usa la quantità residua di OH^- e il volume totale delle soluzioni combinate, $V = V_{analita} + V_{titolante}$, per trovare la concentrazione degli ioni OH^- nella soluzione da $[J] = n_J/V$.

$$[OH^-] = \frac{4{,}55 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}151\ldots \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Fase 5 Poiché la base è in eccesso, si trova il pOH e poi lo si converte in pH usando la relazione $pH = pK_w - pOH$:

$$pOH = -\log(0{,}151\ldots) = 0{,}82$$
$$pH = 14{,}00 - 0{,}82 = 13{,}18$$



Questo risultato corrisponde al punto B del grafico nella Figura 6H.1.

CONCLUSIONE Si noti che il pH è sì diminuito, come previsto, ma in misura piccolissima. Questa variazione così ridotta si accorda con la pendenza lieve della curva del pH all'inizio della titolazione.

Autoesame 6H.1A Qual è il pH della soluzione risultante dall'aggiunta di altri 5,00 mL del titolante HCl(aq) all'analita?

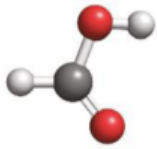
[*Risposta*: 12,91, punto C]

Autoesame 6H.1B Qual è il pH della soluzione risultante dall'aggiunta di altri 2,00 mL del titolante HCl(aq) all'analita?

Esercizi correlati 6H.3-6H.6

Sperimentalmente si osserva che il pH muta bruscamente in vicinanza del punto stechiometrico, durante una titolazione acido-base. Supponiamo di raggiungere il punto stechiometrico durante la titolazione descritta nell'Esempio 6H.1 e di aggiungere poi 1,00 mL di HCl(aq). Per stabilire di quanto varia il pH rifacciamo il percorso lungo le fasi previste dall'inserto «In pratica…» 6H.1, come nell'Esempio 6H.1, salvo che ora l'acido si trova in eccesso. Si trova che, in seguito all'aggiunta, il pH è diminuito a 2,1 (punto D della Figura 6H.1). Questo punto si colloca ben al di sotto del pH (7) del punto stechiometrico, anche se si è aggiunto solamente 1 mL di acido.

Nella titolazione di un acido forte con una base forte o di una base forte con un acido forte, all'inizio il pH varia lentamente, muta bruscamente passando per 7 (al punto stechiometrico) e poi torna a modificarsi lentamente.



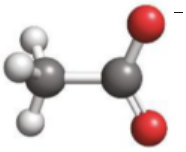
1 Acido formico, HCOOH

6H.2 Le titolazioni acido forte-base debole e acido debole-base forte

In molte titolazioni una delle due soluzioni, l'analita o il titolante, contiene un acido o una base debole, mentre l'altra soluzione contiene una base o un acido forte. Per esempio, volendo conoscere la concentrazione dell'acido formico, acido debole presente nel veleno delle formiche (**1**), si potrà titolarlo con idrossido di sodio, base forte. In alternativa, per conoscere la concentrazione dell'ammoniaca, base debole, in una soluzione, si potrà titolarla con acido cloridrico, acido forte. Le Figure 6H.3 e 6H.4 riportano le diverse curve che si registrano sperimentalmente per questi due tipi di soluzioni. L'aspetto principale è che il punto stechiometrico non cade a pH = 7; inoltre, sebbene il pH vari abbastanza bruscamente in vicinanza del punto stechiometrico, non lo fa tanto bruscamente quanto nella titolazione acido forte-base forte. Gli acidi deboli non si titolano normalmente con le basi deboli, perché sarebbe troppo difficile localizzare il punto stechiometrico.

Il pH al punto stechiometrico dipende dal tipo di sale prodotto dalla neutralizzazione. Nella titolazione dell'acido acetico, CH_3COOH (**1**), con idrossido di sodio, ha luogo la seguente reazione:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCH_3CO_2(aq) + H_2O(l)$$



2 Ione acetato, $CH_3CO_2^-$

Al punto stechiometrico la soluzione è formata da acetato di sodio, $NaCH_3CO_2$ e acqua. Dato che gli ioni Na^+ non hanno effetto sensibile sul pH e lo ione acetato, $CH_3CO_2^-$ (**2**), è una base debole, nel complesso la soluzione è basica e il pH > 7. Il contrario vale per il punto stechiometrico della titolazione di un qualsiasi altro acido debole con una base forte. Al punto stechiometrico della titolazione dell'ammoniaca con acido cloridrico il soluto è il cloruro di ammonio. Ora sono gli ioni Cl^- a non influire sul pH, mentre NH_4^+ è un acido, e ci si può attendere pH < 7. Altrettanto vale per il punto stechiometrico della titolazione di qualsiasi base debole con acido forte.

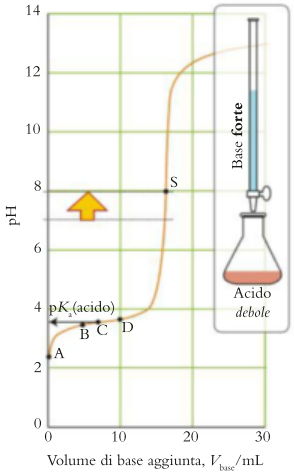


Figura 6H.3 Curva del pH relativa alla titolazione di un acido debole con una base forte: 25,00 mL di HCOOH(aq) 0,100 M con NaOH(aq) 0,150 M. Il punto stechiometrico (S) si trova a pH > 7, perché l'anione HCO_2^- è una base. Nel punto C, pH = pK_a. Gli altri punti della curva trovano la loro spiegazione nel Paragrafo 6H.2 e nell'Esempio 6H.3.

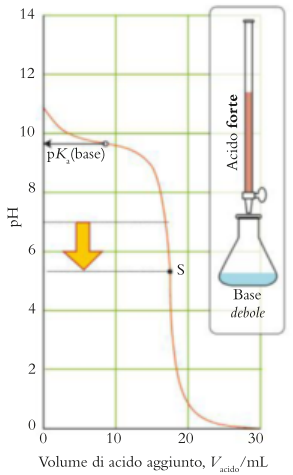


Figura 6H.4 Tipica curva del pH per la titolazione di una base debole con un acido forte. Il punto stechiometrico (S) si trova a pH < 7, perché il sale formatosi in seguito alla neutralizzazione comprende un catione acido. Il pH dopo l'aggiunta di metà del volume di acido necessario per raggiungere il punto stechiometrico S è uguale al pK_a dell'acido coniugato della base.

ESEMPIO 6H.2 **Il calcolo del pH al punto stechiometrico della titolazione di un acido debole con una base forte**

Il veleno delle formiche contiene acido formico (HCCOH). Supponete di lavorare per un'azienda farmaceutica che ricerca un antidoto rapido e di dover calcolare il pH al punto stechiometrico durante la titolazione di una soluzione di acido formico. Calcolate il pH al punto stechiometrico della titolazione di 25,00 mL di HCOOH(aq) 0,100 M con NaOH(aq) 0,150 M.

PREVISIONE Lo ione formiato prodotto in questa titolazione è una base, per cui ci si attende pH > 7.

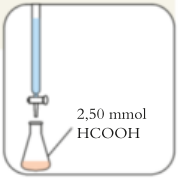
STRATEGIA Per ricavare il pH al punto stechiometrico si procederà come negli Esempi 6D.4 o 6D.5, notando che la quantità del sale al punto stechiometrico è uguale alla quantità del titolante aggiunto e che il volume coincide con quello complessivo delle soluzioni dell'analita e del titolante. La K_b di una base debole è correlata con la K_a del suo acido coniugato da $K_a \times K_b = K_w$; K_a è riportata nella Tabella 6C.1.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'autoprotolisi dell'acqua non abbia alcun effetto sul pH e che, essendo lo ione formiato una base molto debole, la sua concentrazione non vari in modo significativo quando viene protonato dall'acqua.

RISOLUZIONE Il sale presente al punto stechiometrico, il formiato di sodio, fornisce gli ioni basici formiato. Dalla Tabella 6C.1 si ha $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$ per l'acido formico, quindi (dall'Equazione 4 del Capitolo 6C) $K_b = K_w/K_a = 5{,}6 \times 10^{-11}$.

Si trova la quantità iniziale di HCOOH nella soluzione dell'analita applicando la relazione $n_J = V[J]$

$$n(\text{HCOOH}) = (2{,}500 \times 10^{-2}\ \text{L}) \times (0{,}100\ \text{mol·L}^{-1})$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol} = 2{,}50\ \text{mmol}$$



Si trova la quantità di OH^- necessaria per reagire con HCOOH a partire dalla stechiometria della reazione, 1 mol $OH^- \triangleq$ 1 mol HCOOH.

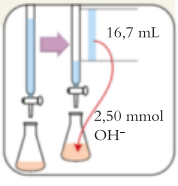
$$n(\text{OH}^-) = (2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol HCOOH}) \times \frac{1\ \text{mol OH}^-}{1\ \text{mol HCOOH}}$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol OH}^- = 2{,}50\ \text{mmol OH}^-$$

Al punto stechiometrico, la quantità di HCO_2^- in soluzione è uguale alla quantità di OH^- aggiunta:

$$n(\text{HCO}_2^-) = 2{,}50\ \text{mmol}$$

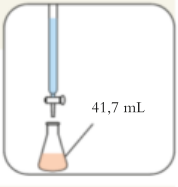
Si trova il volume di titolante che contiene 2,50 mmol di OH^-, da $V = n_J/[J]$:

$$V_{\text{aggiunto}} = \frac{2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}150\ \text{mol·L}^{-1}}$$
$$= 1{,}67 \times 10^{-2}\ \text{L} = 16{,}7\ \text{mL}$$



Si calcola il volume totale della soluzione al punto stechiometrico dalla relazione $V_{\text{finale}} = V_{\text{iniziale}} + V_{\text{aggiunto}}$:

$$V_{\text{finale}} = 25{,}00\ \text{mL} + 16{,}7\ \text{mL} = 41{,}7\ \text{mL}$$



Si trova la concentrazione degli ioni HCO_2^- al punto stechiometrico da $[J] = n_J/V_{finale}$.

$$[\text{HCO}_2^-] = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{4{,}17 \times 10^{-2}\ \text{L}} = 0{,}0600\ \text{mol·L}^{-1}$$

Ora si può calcolare il pH della soluzione nel modo descritto nell'inserto «In pratica…» 6D.2.

Fase 1 L'equilibrio da considerare è

$$\text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \qquad K_b = \frac{[\text{HCOOH}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_2^-]}$$

La tabella di equilibrio, con tutte le concentrazioni in mol a litro, è

	HCO_2^-	HCOOH	OH^-
Concentrazione iniziale	0,0600	0	0
Variazione di concentrazione	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0,0600 - x$	x	x

Fase 2 Da $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCO_2^-]$,

$$K_b = \frac{x \times x}{0,0600 - x}$$

Supponendo $x \ll 0,0600$, la forma approssimata dell'espressione di K_b diviene:

$$K_b \approx \frac{x^2}{0,0600}$$

con $K_b = 5,6 \times 10^{-11}$.

Fase 3 La soluzione è:

$$x \approx (0,0600 \times K_b)^{1/2} = (0,0600 \times 5,6 \times 10^{-11})^{1/2} = 1,8 \times 10^{-6}$$

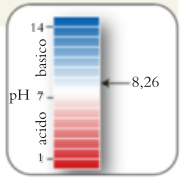
Segue che la concentrazione di OH^- è 1,8 μmol·L^{-1}, cioè 18 volte quella degli ioni OH^- derivanti dall'autoprotolisi dell'acqua (0,1 μmol·L^{-1}) in assenza di acidi o basi, per cui è lecito ignorare quest'ultima. Essendo $x \ll 0,0600$, appare ragionevole anche l'ipotesi che la concentrazione iniziale dello ione formiato sia invariata.

Fase 4 Ora si può scrivere

$$pOH = -\log (1,8 \times 10^{-6}) = 5,74$$

Fase 5 Da $pH = pK_w - pOH$,

$$pH = 14,00 = 5,74 = 8,26 \text{ o circa } 8,3$$



CONCLUSIONE Come previsto, al punto stechiometrico il pH è maggiore di 7.

Autoesame 6H.2A Calcolate il pH al punto stechiometrico della titolazione di 25,00 mL di HClO(aq) 0,010 M con KOH(aq) 0,020 M. Per K_a vedi Tabella 6C.1.

[*Risposta*: 9,67]

Autoesame 6H.2B Calcolate il pH al punto stechiometrico della titolazione di 25,00 mL di NH_3(aq) 0,020 M con HCl(aq) 0,015 M (per NH_4^+, $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$).

Esercizi correlati 6H.9, 6H.10

Consideriamo ora la forma complessiva della curva del pH. La lenta variazione del pH circa a metà strada rispetto al punto stechiometrico indica che in tale regione la soluzione agisce da tampone (vedi Capitolo 6G). Nel punto intermedio della titolazione [HA] = $[A^-]$ e, come abbiamo visto nel Capitolo 6G, in quel punto $pH = pK_a$. L'andamento pressoché orizzontale della curva in vicinanza di $pH = pK_a$ illustra molto chiaramente l'attitudine del tampone a stabilizzare il pH della soluzione. Per di più, si può ora vedere come determinare il pK_a: tutto ciò che occorre è riportare in grafico il pH nel corso della titolazione, identificare il pH a metà strada rispetto al punto stechiometrico e porre pK_a uguale al pH (**Figura 6H.5**). Per ricavare il pK_b di una base debole si trova il pK_a del suo acido coniugato nello stesso modo, e poi si trova pK_b dalla relazione $pK_b = pK_w - pK_a$. I valori registrati nelle Tabelle 6C.1 e 6C.2 sono stati ottenuti in questo modo.

Al di là del punto stechiometrico, durante la titolazione di un acido debole con una base forte, il pH dipende solo dalla concentrazione della base forte in eccesso. Si noti, nella Figura 6H.5, che il pH si avvicina a un valore costante molto dopo il punto stechiometrico. Per esempio, supponiamo di continuare ad aggiungere parecchi litri di base forte con una buretta gigante. La presen-

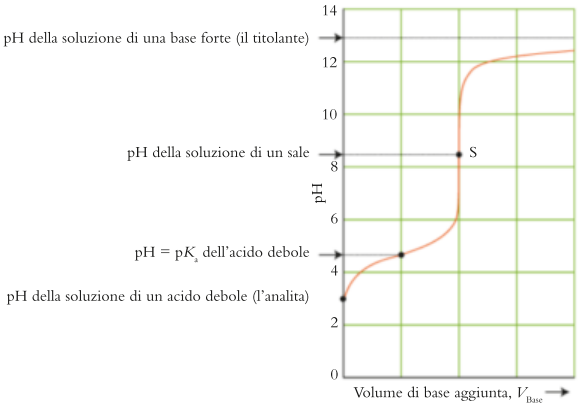


Figura 6H.5 Il pK_a di un acido debole si può determinare effettuando la titolazione dell'acido con una base forte e localizzando il pH della soluzione nel momento in cui è stata aggiunta la metà del volume di titolante necessario a raggiungere il punto stechiometrico. Il pH in quel punto è pari al pK_a dell'acido.

za del sale prodotto dalla neutralizzazione diverrebbe trascurabile rispetto alla concentrazione della base in eccesso, e il pH sarebbe quello del titolante quasi puro (la soluzione originale della base).

Abbiamo già visto come calcolare il pH dell'analita iniziale quando è presente solamente un acido debole o una base debole (punto A della Figura 6H.3, per esempio), così come il pH al punto stechiometrico (punto S). Tra questi due punti si collocano punti che corrispondono a soluzioni miste di un qualche acido debole (o base debole) e del suo sale. Si possono dunque applicare le tecniche illustrate nell'inserto «In pratica…» 6H.2 e nell'Esempio 6H.3 per giustificare la forma della curva.

IN PRATICA… **6H.2 Come calcolare il pH durante la titolazione di un acido debole o di una base debole**

Il fondamento concettuale

Il pH è governato dalla principale specie disciolta. A mano a mano che si aggiunge una base forte alla soluzione di un acido debole viene formandosi il sale della base coniugata dell'acido, e questo agisce sul pH, per cui occorre prenderlo in considerazione. La Tabella 6H.1 delinea le regioni attraversate durante la titolazione e l'equilibrio principale da prendere in esame in ciascuna di esse.

Il procedimento

Il procedimento è simile a quello trattato nell'inserto «In pratica…» 6H.1, salvo che qui occorre un passaggio in più per calcolare il pH a partire dall'equilibrio di trasferimento protonico. Per prima cosa, dalla stechiometria di reazione si ricava la quantità di acido o di base eccedente. Si inizia scrivendo l'equazione chimica per la reazione, poi si procede nel modo seguente:

Fase 1 Si calcola la quantità di acido debole o di base debole presente nella soluzione originale dell'analita (si usa $n_J = V_{analita}[J]$).

Fase 2 Si calcola la quantità di ioni OH^- (o H_3O^+, se il titolante è un acido) presente nel volume di titolante utilizzato (si usa $n_J = V_{titolante}[J]$).

Fase 3 Si applica la stechiometria della reazione per calcolare le quantità seguenti:

- titolazione acido debole-base forte: la quantità di base coniugata formatasi nella neutralizzazione e la quantità di acido debole residuo;
- titolazione base debole-acido forte: la quantità di acido coniugato formatasi nella neutralizzazione e la quantità di base debole residua.

Si determinano le concentrazioni.

Fase 4 Si trovano le molarità «iniziali» dell'acido e della base coniugati nella soluzione dopo la neutralizzazione, ma prima che sia preso in considerazione qualsiasi equilibrio di trasferimento protonico con l'acqua. Si usa la relazione $[J] = n_J/V$, dove V è il volume totale raggiunto dalla soluzione, $V = V_{analita} + V_{titolante}$.

Si determina il pH.

Fase 5 Si usano le espressioni di K_a o K_b per trovare la concentrazione di H_3O^+ in un acido debole o la concentrazione di OH^- in una base debole. In alternativa, se le concentrazioni dell'acido e quella della base coniugata calcolate nella fase 4 sono entrambe elevate rispetto a quella degli ioni idronio, si utilizzano quelle nell'equazione di Henderson-Hasselbalch (Equazione 2 del Capitolo 6G, $pH \approx pKa + \log([base]_{iniziale}/[acido]_{iniziale})$, per determinare il pH. In ogni caso, se il pH è minore di 6 o maggiore di 8, si assume che l'autoprotolisi dell'acqua non abbia effetti significativi sul pH. Se necessario, si trasforma K_a in K_b o viceversa tramite $K_w = K_a \times K_b$.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6H.3.

Tabella 6H.1

Riepilogo degli equilibri di titolazione degli acidi deboli e delle basi deboli

Momento della titolazione	Specie principale	Equilibrio di trasferimento protonico	«In pratica...» pertinente
1 Acido debole HA titolato con base forte			
Iniziale	HA	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	6D.1
Regione tampone	HA, A^-	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	6H.2
Punto stechiometrico	A^-	$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$	6D.2
Al punto stechiometrico, si tratta di una soluzione di un sale con anione basico			
2 Base debole B titolata con acido forte			
Iniziale	B	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	6D.2
Regione tampone	B, HB^+	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	6H.2
Punto stechiometrico	HB^+	$HB^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(aq)$	6D.1
Al punto stechiometrico, si tratta di una soluzione di un sale con un catione acido			

ESEMPIO 6H.3 **Il calcolo del pH prima che si raggiunga il punto stechiometrico durante una titolazione acido debole-base forte**

Nell'ambito del vostro programma di ricerca sull'acido formico, dovete titolare una soluzione di acido formico con una soluzione di idrossido di sodio e volete sapere cosa dovreste attendervi. Calcolate il pH (a) di HCOOH(aq) 0,100 M e (b) della soluzione ottenuta aggiungendo 5,00 mL di NaOH(aq) 0,150 M a 25,00 mL dell'acido. Per HCOOH usate $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$.

PREVISIONE Quando si aggiunge la base forte, parte dell'acido debole viene neutralizzata, per cui ci si aspetta che il pH aumenti passando da (a) a (b).

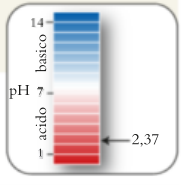
STRATEGIA Per (a) si procede nel modo descritto nell'inserto «In pratica…» 6D.1. Per (b) si trova il pH seguendo il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica…» 6H.2.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che l'autoprotolisi dell'acqua non contribuisca in modo significativo al pH della soluzione e che l'acido formico si deprotoni solo in minima parte.

RISOLUZIONE

(a) L'equilibrio di trasferimento protonico è $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$.
Da $[H_3O^+] \approx (K_a[HA]_{iniziale})^{1/2}$ e $pH = -\log[H_3O^+]$,

$$pH = -\log(1{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}100)^{1/2} = 2{,}37$$



(b) La reazione di neutralizzazione è $HCOOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq) + H_2O(l)$.

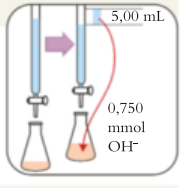
Fase 1 Si trova la quantità iniziale di acido debole nella soluzione iniziale dell'analita.
Si usa $n_J = V_{analita}[J]$.

$$n(HCOOH) = (2{,}500 \times 10^{-2}\ L) \times (0{,}100\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ mol = 2{,}50\ mmol$$



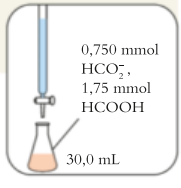
Fase 2 Si trova la quantità di OH^- nel volume del titolante aggiunto, da $n_J = V_{titolante}[J]$:

$$n(OH^-) = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}150\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 7{,}50 \times 10^{-4}\ mol = 0{,}750\ mmol$$



Fase 3 Si applica la stechiometria della reazione, 1 mol $OH^- \triangleq$ 1 mol HCO_2^-, per determinare le quantità di base coniugata, HCO_2^-, formatasi nella neutralizzazione, e la quantità di acido debole, HCOOH, rimanente.

$0{,}750$ mmol OH^- danno luogo a $0{,}750$ mmol HCO_2^-, lasciando $2{,}50$ mmol $- 0{,}750$ mmol $= 1{,}75$ mmol HCOOH



Fase 4 Si trovano le concentrazioni molari «iniziali» dell'acido e della base coniugati in soluzione dopo la neutralizzazione, ma prima che sia presa in considerazione qualsiasi reazione con l'acqua. Si usa la relazione $[J] = n_J/V$, dove V è il volume totale della soluzione, $V = V_{\text{analita}} + V_{\text{titolante}}$:

$$[\text{HCOOH}]_{\text{iniziale}} = \frac{1{,}75 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}0583\ \text{mol·L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_{\text{iniziale}} = \frac{7{,}50 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}00250\ \text{mol·L}^{-1}$$

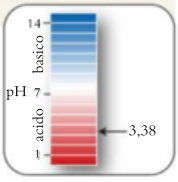
Fase 5 Ora si calcola il pH. L'equilibrio di trasferimento protonico per HCOOH in acqua è

$$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{HCO}_2^-\text{(aq)}$$

Dato che le concentrazioni dell'acido e della base coniugati calcolate nella Fase 4 sono entrambe elevate rispetto alla concentrazione degli ioni idronio, è lecito impiegarle nell'equazione di Henderson-Hasselbalch per determinare il pH. Dalla Tabella 6C.1 il pK_a dell'acido formico risulta 3,75.

Da $\text{pH} \approx pK_a + \log([\text{HCO}_2^-]_{\text{iniziale}}/[\text{HCOOH}]_{\text{iniziale}})$,

$$\text{pH} \approx 3{,}75 + \log\frac{0{,}0250}{0{,}0583} = 3{,}38$$



CONCLUSIONE Questo pH corrisponde a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4{,}2 \times 10^{-4}$, punto B della Figura 6H.3 e, come previsto, il contributo dell'autoprotolisi è trascurabile. Come si era intuito, il pH della soluzione mista (3,38) è superiore a quello dell'acido originario (2,37).

Autoesame 6H.3A Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di altri 5,00 mL di NaOH(aq) 0,150 M.
[*Risposta*: 3,93, punto D di Figura 6H.3]

Autoesame 6H.3B Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di ulteriori 5,00 mL di NaOH(aq) 0,150 M rispetto all'autoesame precedente.

Esercizi correlati 6H.11-6H.14, 6H.17, 6H.18

La Figura 6H.5 riassume i cambiamenti di pH di una soluzione nel corso della titolazione di un acido debole con una base forte. A metà strada rispetto al punto stechiometrico il pH uguaglia il pK_a dell'acido. Il pH è maggiore di 7 al punto stechiometrico della titolazione di un acido debole con una base forte. Il pH è inferiore a 7 al punto stechiometrico della titolazione di una base debole con un acido forte.

6H.3 Gli indicatori acido-base

Il metodo più rapido, affidabile e semplice per determinare il pH di una soluzione e seguire le titolazioni si avvale del **piaccametro**, che impiega uno speciale elettrodo per misurare la concentrazione di ioni H_3O^+ (Capitolo 6N). I titolatori automatici registrano in continuo il pH dell'analita, rivelando il punto stechiometrico grazie alla loro risposta al caratteristico, brusco cambiamento del pH (Figura 6H.6). Un'altra tecnica di uso comune (sebbene oggi ampiamente superata, nei laboratori commerciali e di ricerca, in seguito all'avvento dei titolatori automatici) si basa sull'impiego di un indicatore per rivelare il punto stechiometrico. Un **indicatore acido-base** è un colorante organico idrosolubile il cui colore dipende dal pH. L'improvvisa variazione che si verifica al punto stechiometrico della titolazione viene segnalata dalla netta variazione di colore con la quale la sostanza risponde al pH.



Figura 6H.6 Titolatore automatico di produzione commerciale. Il punto stechiometrico della titolazione viene rivelato dalla brusca variazione del pH che si verifica nelle sue vicinanze: il pH è registrato elettronicamente. (Per gentile concessione di Mettler Toledo.)

Tabella 6H.2

Le variazioni di colore degli indicatori*

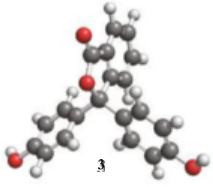
Indicatore	pK_{In}	Campo di pH del viraggio	Colore della forma acida		Colore della forma basica
Blu timolo	1,7	1,2÷2,8	rosso		giallo
Metilarancio	3,4	3,2÷4,4	rosso		giallo
Blu bromofenolo	3,9	3,0÷4,6	giallo		blu
Verde bromocresolo	4,7	3,8÷5,4	giallo		blu
Rosso metile	5,0	4,8÷6,0	rosso		giallo
Tornasole	6,5	5,0÷8,0	rosso		blu
Blu bromotimolo	7,1	6,0÷7,6	giallo		blu
Rosso fenolo	7,9	6,6÷8,0	giallo		rosso
Blu timolo	8,9	8,0÷9,6	giallo		blu
Fenolftaleina	9,4	8,2÷10,0	incolore		rosa
Giallo alizarina R	11,2	10,1÷12,0	giallo		rosso
Alizarina	11,7	11,0÷12,4	rosso		violetto

* Il colore delle forme acide e basiche costituisce solo una rappresentazione simbolica del colore effettivo.

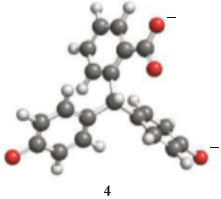
Gli indicatori acido-base mutano colore («virano») con il pH perché sono costituiti da acidi deboli caratterizzati da un determinato colore nella loro forma acida (HIn, dove In sta per indicatore) e da un colore differente per la forma basica coniugata (In^-). Il cambiamento di colore, o viraggio, è dovuto al fatto che il protone di HIn modifica la struttura della molecola in modo da differenziare le caratteristiche di assorbimento della luce rispetto a In^-. Quando la concentrazione di HIn è molto maggiore di quella di In^- la soluzione presenta il colore tipico della forma acida dell'indicatore. Quando, invece, la concentrazione di In^- è molto superiore a quella di HIn, il colore assunto dalla soluzione è quello della forma basica dell'indicatore.

Essendo un acido debole, l'indicatore partecipa all'equilibrio di trasferimento protonico:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq) \qquad K_{In} = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]}$$



3



4

Il **punto finale** della titolazione è quello nel quale le concentrazioni dell'acido e della base sono uguali: $[HIn] = [In^-]$. e quindi $[H_3O^+]_{\text{punto finale}} = K_{In}$. In altre parole il viraggio si verifica quando

$$pH = pK_{In} \qquad (1)$$

Il colore comincia a mutare in modo percepibile circa 1 unità di pH prima di pK_{In} e il cambiamento si completa del tutto circa 1 unità di pH dopo pK_{In}. La Tabella 6H.2 riporta i valori di pK_{In} relativi a una serie di indicatori di impiego comune.

Un indicatore di uso comune è la fenolftaleina (Figura 6H.7), la cui forma acida (**3**) è incolore, mentre la base coniugata (**4**) è rosa. La struttura della forma basica della fenolftaleina fa sì che gli elettroni si delocalizzino su tutti e tre gli anelli benzenosimili di atomi di carbonio, e tale aumento della delocalizzazione giustifica in parte il cambiamento di colore. Il pK_{In} della fenolftaleina è 9,4, per cui il punto finale si situa nel campo (leggermente) basico. Il tornasole, altro indicatore ben conosciuto, ha $pK_{In} = 6{,}5$; è rosso a $pH < 5$ e blu a $pH > 8$.

In natura esistono numerosi indicatori. Uno stesso composto, per esempio, è responsabile della colorazione dei papaveri rossi e dei fiordalisi azzurri: il pH della linfa nelle due piante è differente. Il colore delle ortensie dipende anch'esso dall'acidità della linfa e può essere controllato modificando opportunamente l'acidità del terreno (Figura 6H.8).



Figura 6H.7 Il punto stechiometrico di una titolazione acido-base può essere rivelato grazie al viraggio di un indicatore. Si vede qui la colorazione di soluzioni contenenti qualche goccia di fenolftaleina a pH (da sinistra a destra) 7,0, 8,5, 9,4 (punto finale), 9,8 e 13,0. Al punto finale la concentrazione della forma basica è uguale a quella della forma acida coniugata dell'indicatore. (© 1991 Chip Clark-Fundamental Photographs.) VideoLab 6H.7 (o 6H.9)



Figura 6H.8 Il colore di queste ortensie dipende dall'acidità del terreno sul quale crescono: se il suolo è acido i fiori sono blu, se è basico, i fiori sono rosa. (© Darrell Gulin/Corbis.)
VideoLab 6H.8)

Il *punto finale* è una proprietà caratteristica dell'indicatore; mentre il *punto stechiometrico* è una caratteristica della reazione chimica che si verifica nel corso della titolazione. È importante scegliere l'indicatore in modo che il punto finale sia prossimo al punto stechiometrico della titolazione (**Figura 6H.9**). In pratica il pK_{In} dell'indicatore dovrebbe rientrare nell'intorno di 1 unità di pH del punto stechiometrico:

$$pK_{In} \approx \text{pH (al punto stechiometrico)} \pm 1$$

Si può adoperare la fenolftaleina per titolazioni il cui punto stechiometrico sia prossimo a pH = 9, per esempio quando si titola un acido debole con una base forte. Il metilarancio muta di colore tra pH = 3,2 e pH = 4,4, e può essere utilizzato per titolare una base debole con un acido forte. Idealmente gli indicatori buoni per le titolazioni acido forte-base forte dovrebbero avere punto finale vicino a pH = 7, ma in questo genere di titolazioni il pH muta rapidamente di molte unità, e si può usare perfino la fenolftaleina. La Tabella 6H.2 mostra i campi di pH entro i quali conviene utilizzare i vari indicatori.

Gli indicatori acido-base sono acidi deboli che mutano di colore (virano) vicino a pH = pK_{In}; l'indicatore dovrebbe essere scelto in modo che il suo punto finale sia vicino al punto stechiometrico della titolazione.

6H.4 La stechiometria delle titolazioni degli acidi poliprotici

Dato che numerosi sistemi biologici sfruttano gli acidi poliprotici e i loro anioni per controllare il pH, è importante avere familiarità con le curve di pH delle titolazioni degli acidi poliprotici ed essere in grado di calcolare il pH durante il loro decorso. La titolazione di un acido poliprotico procede nello stesso modo di quella di un acido monoprotico, ma ci sono tanti punti stechiometrici quanti sono gli atomi di idrogeno acidi. Si deve tener traccia, dunque, delle principali specie in soluzione fase per fase, come detto nel Capitolo 6E e riepilogato nelle Figure 6E.1 e 6E.2.

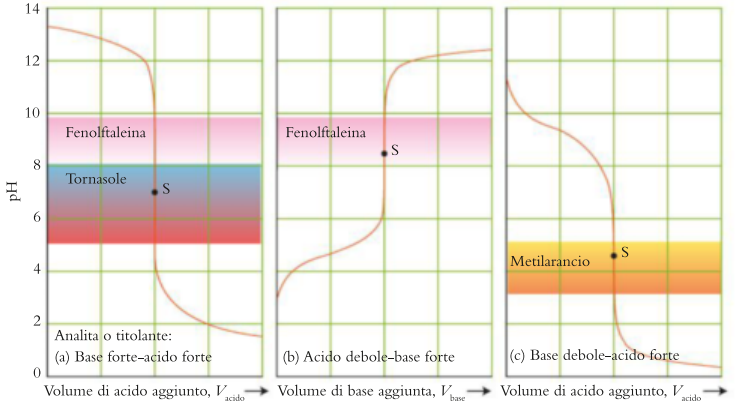


Figura 6H.9 Idealmente, un indicatore dovrebbe mostrare una netta variazione di colore (viraggio) in vicinanza del punto stechiometrico, che per la titolazione acido forte-base forte si trova a pH = 7. Tuttavia, la variazione di pH è talmente brusca che si può adoperare anche la fenolftaleina. La fenolftaleina (ma non il metilarancio) si può usare anche per rivelare il punto stechiometrico di una titolazione acido debole-base forte. Al contrario, proprio il metilarancio serve nella titolazione base debole-acido forte. In questo caso la fenolftaleina non sarebbe idonea, perché il suo viraggio si verifica ben lontano dal punto stechiometrico.
VideoLab 6H.9

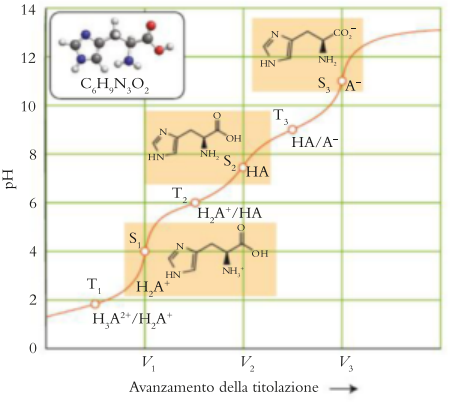
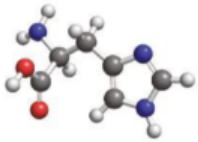


Figura 6H.10 Variazione del pH dell'analita durante la titolazione di un acido triprotico (istidina). Sono mostrate le specie principali presenti in soluzione ai tre punti stechiometrici (S_1, S_2 e S_3) e nei punti in cui è stata aggiunta la metà del titolante necessario a raggiungere un punto stechiometrico (T_1, T_2, T_3). V_1, V_2 e V_3 denotano i volumi di base occorrenti per raggiungere i tre punti stechiometrici. I punti da A a F trovano la loro spiegazione nel testo.



5 Istidina

Supponiamo di titolare una soluzione del dicloruro di istidina (un amminoacido, **5**), $C_6H_{11}N_3O_2Cl_2(aq)$, con una soluzione di NaOH. Lo ione $C_6H_{11}N_3O_2^{2+}$ si comporta come un acido triprotico, che può essere indicato con H_3A^{2+}. La curva del pH che emerge dai calcoli, e che corrisponde a quella determinata sperimentalmente, è riportata nella **Figura 6H.10**. Si noti la presenza di tre punti stechiometrici (S_1, S_2 e S_3) e di tre regioni tampone (T_1, T_2 e T_3). Nei calcoli di pH per tali sistemi si assume che, aggiungendo la soluzione dell'idrossido, all'inizio NaOH reagisca completamente con l'acido formando la base coniugata diprotica H_2A^+ (in questo caso, $C_6H_{10}N_3O_2^+$):

$$H_3A^{2+}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2A^+(aq) + H_2O(l) \qquad (\mathbf{A})$$

Al punto T_1, il sistema è nella prima regione tampone e a metà strada rispetto al primo punto stechiometrico, cosicché $pH = pK_{a1}$. Il pH nella prima regione tampone dipende dall'equilibrio di trasferimento protonico tra gli ioni H_3A^{2+} e gli ioni H_2A^+ formatisi a seguito della titolazione.

Una volta che tutti gli ioni H_3A^{2+} abbiano ceduto tutti il loro primo protone acido, il sistema si troverà nel punto S_1, e la specie principale in soluzione saranno H_2A^+, gli ioni Cl^- e quelli Na^+. Il punto S_1 è il primo punto stechiometrico e, per raggiungerlo, occorre fornire 1 mol NaOH per ciascuna mole di H_3A^{2+}.

Continuando ad aggiungere la base, questa reagisce con lo ione H_2A^+ formando la sua base coniugata, HA (in questo caso, $C_6H_9N_3O_2$):

$$H_2A^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HA(aq) + H_2O(l) \qquad (\mathbf{B})$$

Al punto T_2, il sistema è nella seconda regione tampone e a metà strada rispetto al secondo punto stechiometrico, quindi $pH = pK_{a2}$. La successiva aggiunta di base ci conduce al secondo punto stechiometrico, S_2, dove le specie principali in soluzione sono ora le molecole HA, gli ioni Cl^- e gli ioni Na^+. Per raggiungere il secondo punto stechiometrico, è necessaria un'altra mole di NaOH per ciascuna mole di ioni H_3A^{2+} originariamente presente. A questo punto sono state aggiunte, in totale, 2 mol NaOH per ogni mole di ioni H_3A^{2+}.

La base ulteriormente aggiunta continuerà a reagire con HA per rimuovere l'ultimo protone acido e produrre A^- (cioè, $C_6H_8N_3O_2^-$):

$$HA(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow A^-(aq) + H_2O(l) \qquad (\mathbf{C})$$

Al punto T_3, il sistema è nella seconda regione tampone e a metà strada rispetto al terzo punto stechiometrico, per cui $pH = pK_{a3}$. Completata quest'ultima reazione, le specie principali presenti nella soluzione saranno gli ioni A^-, gli ioni Cl^- e gli ioni Na^+. Per raggiungere questo punto stechiometrico (S_3 nel diagramma) occorre aggiungere ancora un'altra mole di ioni OH^- per ogni mole di H_3A^{2+} originariamente presente in forma di sale e, a questo punto, saranno state aggiunte in tutto 3 mol OH^- per ogni mole di H_3A^{2+}.

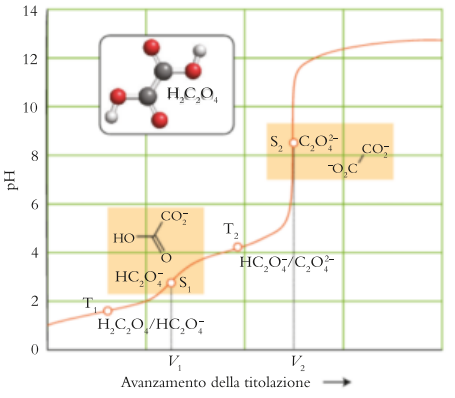


Figura 6H.11 Variazione del pH dell'analita durante la titolazione di un acido diprotico (ossalico). Sono mostrate le specie principali presenti in soluzione ai due punti stechiometrici (S_1 e S_2) e nei punti in cui è stata aggiunta la metà del titolante necessario a raggiungere un punto stechiometrico (T_1 e T_2). V_1 e V_2 denotano i volumi di base occorrenti per raggiungere i due punti stechiometrici

La Figura 6H.11 riporta la curva di pH di un acido diprotico, per esempio l'acido ossalico, $H_2C_2O_4$.Vi sono due punti stechiometrici (S_1 e S_2) e due regioni tampone (T_1 e T_2). Le specie principali presenti in ciascun punto sono indicate nel grafico. Si noti che per raggiungere il secondo punto stechiometrico occorre due volte la quantità di base necessaria a raggiungere il primo.

Autoesame 6H.4A Quale volume di NaOH(aq) 0,010 M è necessario per raggiungere (a) il primo punto stechiometrico e (b) il secondo punto stechiometrico nella titolazione di 25,00 mL di H_2SO_3(aq) 0,010 M?

[*Risposta*: (a) 25 mL; (b) 50 mL]

Autoesame 6H.4B Quale volume di NaOH(aq) 0,020 M è necessario per raggiungere (a) il primo punto stechiometrico e (b) il secondo punto stechiometrico nella titolazione di 30,00 mL di H_3PO_4(aq) 0,010 M?

È possibile prevedere il pH in un punto qualsiasi della titolazione di un acido poliprotico con una base forte avvalendosi della stechiometria di reazione per riconoscere lo stadio raggiunto nel corso dell'operazione. Si identificheranno poi le principali specie disciolte in quel punto e il principale equilibrio di trasferimento protonico dal quale dipende il pH.

Autoesame 6H.5A Si è titolato un campione di 25,00 mL di H_3PO_4(aq) 0,200 M con NaOH(aq) 0,100 M. Identificate le specie principali in soluzione in seguito all'aggiunta dei seguenti volumi di soluzione di NaOH: (a) 70,0 mL; (b) 100,0 mL.

[*Risposta*: (a) Tra il primo e il secondo punto stechiometrico Na^+ (dalla base), $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}; (b) al secondo punto stechiometrico Na^+ e HPO_4^{2-}.]

Autoesame 6H.5B Si è titolato un campione di 20,0 mL di H_2S(aq) 0,100 M con NaOH(aq) 0,300 M. Identificate le specie principali in soluzione in seguito all'aggiunta dei seguenti volumi di soluzione di NaOH: (a) 5,0 mL; (b) 13,4 mL.

La titolazione di un acido poliprotico presenta un punto stechiometrico per ognuno degli atomi di idrogeno acidi che vengono eliminati. Il pH della soluzione di un acido poliprotico sottoposta a titolazione si calcola considerando le principali specie in soluzione e l'equilibrio di trasferimento protonico che determina il pH.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato in che modo si applicano i calcoli descritti nel Capitolo 6B per prevedere il pH lungo una curva di titolazione durante le titolazioni acido forte-base forte. Avete anche visto come applicare i calcoli spiegati nei Capitoli 6C e 6D per prevedere il pH in ciascuna fase delle titolazioni acido forte-base debole e base forte-acido debole. Sapete come scegliere l'indicatore appropriato per le titolazioni acido-base. Infine, avete imparato come prevedere il pH nel corso delle titolazioni di acidi poliprotici.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il pH durante una titolazione acido forte-base forte («In pratica…» 6H.1 ed Esempio 6H.1).
- ☐ **2.** Determinare il pH al punto stechiometrico di una titolazione base forte-acido debole (Esempio 6H.2).
- ☐ **3.** Determinare il pH al punto stechiometrico della titolazione di un acido debole o di una base debole («In pratica…» 6H.2 ed Esempio 6H.3).
- ☐ **4.** Scegliere l'indicatore appropriato per una titolazione acido-base (Paragrafo 6H.3).
- ☐ **5.** Descrivere in che modo varia il pH durante la titolazione di un acido poliprotico con una base forte (Paragrafo 6H.4).

CAPITOLO 6H Esercizi

Per i valori di K_a e di K_b, fate riferimento alle Tabelle 6C.1, 6C.2 e 6E.1. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6H.1 (a) Tracciate la curva di pH relativa alla titolazione di 5,0 mL di NaOH(aq) 0,010 M con HCl(aq) 0,005 M. Segnate sulla curva il pH della soluzione iniziale e di quella finale, e il pH al punto stechiometrico. Quale volume di HCl è stato aggiunto (b) al punto stechiometrico e (c) a metà titolazione?

6H.2 (a) Tracciate la curva di pH relativa alla titolazione di 5,0 mL di HCl(aq) 0,010 M con $Ca(OH)_2$(aq) 0,010 M. Segnate sulla curva il pH della soluzione iniziale e di quella finale, e il pH al punto stechiometrico. Quale volume di titolante è stato aggiunto (b) al punto stechiometrico e (c) a metà titolazione?

6H.3 Calcolate il volume di HCl(aq) 0,150 M necessario per neutralizzare (a) la metà; (b) tutti gli ioni ossidrile presenti in 25,0 mL di NaOH(aq) 0,110 M. (c) Qual è la molarità degli ioni Na^+ al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di 20,0 mL di HCl(aq) 0,150 M a 25,0 mL di NaOH(aq) 0,110 M.

6H.4 Calcolate il volume di HCl(aq) 0,120 M necessario per neutralizzare (a) la metà; (b) tutti gli ioni ossidrile presenti in 25,0 mL di KOH(aq) 0,412 M. (c) Qual è la molarità degli ioni Cl^- al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di 30,0 mL di HCl(aq) 0,120 M a 15,0 mL di KOH(aq) 0,310 M.

6H.5 A ogni stadio della titolazione calcolate il pH relativo all'aggiunta di HCl(aq) 0,150 M a 25,0 mL di NaOH(aq) 0,110 M; (a) all'inizio; (b) dopo l'aggiunta di 5,0 mL di acido; (c) dopo l'aggiunta di altri 5,0 mL; (d) al punto stechiometrico; (e) dopo l'aggiunta di 5,0 mL di acido oltre il punto stechiometrico; (f) dopo l'aggiunta di 10,0 mL di acido oltre il punto stechiometrico.

6H.6 A ogni stadio della titolazione calcolate il pH relativo all'aggiunta di HCl(aq) 0,116 M a 25,0 mL di KOH(aq) 0,215 M; (a) all'inizio; (b) dopo l'aggiunta di 5,0 mL di acido; (c) dopo aggiunta di altri 5,0 mL; (d) al punto stechiometrico; (e) dopo l'aggiunta di 5,0 mL di acido oltre il punto stechiometrico; (f) dopo l'aggiunta di 10,0 mL di acido oltre il punto stechiometrico.

6H.7 Supponiamo di disciogliere in acqua 1,436 g di idrossido di sodio impuro ottenendo 300 mL di soluzione, e di titolare poi 25,00 mL della soluzione fino al punto stechiometrico con 34,20 mL di HCl(aq) 0,0695 M. Qual è la percentuale (in massa) di purezza del campione originale?

6H.8 Supponiamo di disciogliere in acqua 1,773 g di idrossido di bario impuro ottenendo 200 mL di soluzione, e di titolare poi 25,0 mL della soluzione fino al punto stechiometrico con 13,1 mL di HCl(aq) 0,0810 M. Qual è la percentuale (in massa) di purezza del campione originale?

6H.9 L'acido benzoico, C_6H_5COOH, è usato come conservante negli alimenti e nei cosmetici perché è considerato relativamente sicuro. Supponiamo di studiare l'acido benzoico e di dover prevedere il pH di una sua soluzione durante una titolazione. Calcolare il pH al punto stechiometrico della titolazione di 25,00 mL di C_6H_5COOH(aq) 0,120 M con NaOH(aq) 0,0230 M.

6H.10 La morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$, è un potente antidolorifico. Supponiamo di studiare la morfina e di dover prevedere il pH di una sua soluzione durante una titolazione. Calcolare il pH al punto stechiometrico della titolazione di 30,00 mL di $C_{17}H_{19}O_3N$ (aq) 0,0172 M con HCl(aq) 0,0160 M.

6H.11 Supponiamo di disciogliere in acqua 4,25 g di un acido debole monoprotico sconosciuto, HA. Titolando la soluzione con NaOH(aq) 0,350 M sono stati necessari 52,0 mL per raggiungere il punto stechiometrico. Dopo l'aggiunta di 26,0 mL il pH della soluzione risultava 3,82. (a)

Qual è la massa molare dell'acido? (b) Qual è il pK_a dell'acido?

6H.12 Supponiamo di disciogliere in acqua 0,483 g di un acido debole monoprotico sconosciuto, HA. Titolando la soluzione con NaOH(aq) 0,250 M sono stati necessari 42,0 mL per raggiungere il punto stechiometrico. Dopo l'aggiunta di 21,0 mL il pH della soluzione risultava 3,75. (a) Qual è la massa molare dell'acido? (b) Qual è il pK_a dell'acido? Stabilite di che acido si tratta, basandovi sulla Tabella 6C.1.

6H.13 Supponiamo di titolare 25,0 mL di CH_3COOH(aq) 0,10 M con NaOH(aq) 0,10 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione di CH_3COOH? (b) Quale diviene il pH dopo l'aggiunta di 10,0 mL di NaOH(aq) 0,10 M? (c) Quale volume di NaOH(aq) 0,10 M si richiede per giungere a metà strada rispetto al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH in quest'ultimo punto. (e) Quale volume di NaOH(aq) 0,10 M si richiede per giungere al punto stechiometrico? (f) Calcolate il pH al punto stechiometrico.

6H.14 Supponiamo di titolare 30,0 mL di C_6H_5COOH(aq) 0,12 M con KOH(aq) 0,20 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione di C_6H_5COOH(aq)? (b) Quale diviene il pH dopo l'aggiunta di 5,0 mL di KOH(aq) 0,20 M? (c) Quale volume di KOH(aq) 0,20 M si richiede per giungere a metà strada rispetto al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH in quest'ultimo punto. (e) Quale volume di KOH(aq) 0,20 M si richiede per giungere al punto stechiometrico? (f) Calcolate il pH al punto stechiometrico.

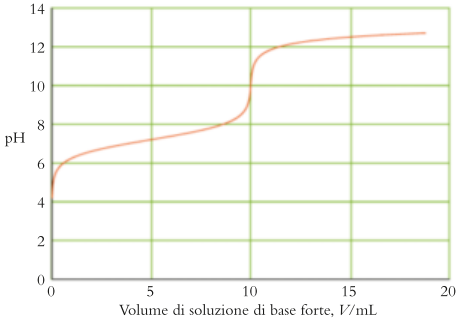
6H.15 In quale punto della titolazione di una base debole con un acido forte la soluzione ha la sua massima capacità tamponante?

6H.16 Perché gli indicatori non sono impiegati per identificare il punto in cui una soluzione ha la sua massima capacità tamponante?

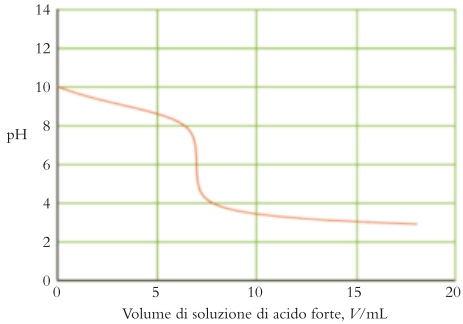
6H.17 Supponiamo di titolare 15,0 mL di NH_3(aq) 0,15 M con HCl(aq) 0,10 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione di ammoniaca? (b) Quale diviene il pH dopo l'aggiunta di 15,0 mL di HCl(aq) 0,10 M? (c) Quale volume di HCl(aq) 0,10 M è richiesto per giungere a metà strada rispetto al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH in quest'ultimo punto. (e) Quale volume di HCl(aq) 0,10 M è richiesto per giungere al punto stechiometrico? (f) Calcolate il pH al punto stechiometrico. (g) Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6H.2 per scegliere un indicatore adatto alla titolazione.

6H.18 Supponiamo di titolare 50,0 mL di CH_3NH_2(aq) 0,25 M con HCl(aq) 0,35 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione 0,25 M di CH_3NH_2(aq)? (b) Quale diventa il pH dopo l'aggiunta di 15,0 mL di HCl(aq) 0,35 M? (c) Quale volume di HCl(aq) 0,35 M è richiesto per giungere a metà strada rispetto al punto stechiometrico? (d) Calcolate il pH in quest'ultimo punto. (e) Quale volume di HCl(aq) 0,35 M si richiede per giungere al punto stechiometrico? (f) Calcolate il pH al punto stechiometrico. (g) Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6H.2 per scegliere un indicatore adatto alla titolazione.

6H.19 Di seguito si riporta la curva di titolazione per la neutralizzazione di 25 mL di un acido monoprotico con una base forte. Rispondete alle seguenti domande sulla reazione, motivando di volta in volta la vostra risposta. (a) Si tratta di un acido forte o di un acido debole? (b) Qual è la concentrazione iniziale degli ioni idronio derivanti dalla dissociazione dell'acido? (c) Qual è il valore di K_a dell'acido? (d) Qual è la concentrazione della base nel titolante? (f) Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6H.2 per scegliere un indicatore adatto alla titolazione.



6H.20 Di seguito si riporta la curva di titolazione per la neutralizzazione di 25 mL di una base con un acido monoprotico forte. Rispondete alle seguenti domande sulla reazione, motivando di volta in volta la vostra risposta. (a) Si tratta di una base forte o di una base debole? (b) Qual è la concentrazione iniziale degli ioni ossidrile derivanti dalla dissociazione della base? (c) Qual è il valore di K_b della base? (d) Qual è la concentrazione dell'acido nel titolante? (f) Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6H.2 per scegliere un indicatore adatto alla titolazione.



6H.21 Quale degli indicatori seguenti (vedi Tabella 6H.2) potreste adoperare per titolare CH_3COOH(aq) 0,20 M con NaOH(aq) 0,20 M? (a) Metilarancio; (b) tornasole; (c) blu timolo; (d) fenolftaleina. Giustificate la vostra scelta.

6H.22 Quale degli indicatori seguenti (vedi Tabella 6H.2) potreste adoperare per titolare NH_3(aq) 0,20 M con HCl(aq) 0,20 M? (a) Verde bromocresolo; (b) rosso metile; (c) rosso fenolo; (d) blu timolo. Giustificate la vostra scelta.

6H.23 Utilizzate la Tabella 6H.2 per suggerire gli indicatori idonei a eseguire le titolazioni di cui agli esercizi 6H.9 e 6H.14.

6H.24 Utilizzate la Tabella 6H.2 per suggerire gli indicatori idonei a eseguire le titolazioni di cui agli esercizi 6H.10 e 6H.12.

6H.25 Quale volume di KOH(aq) 0,275 M occorre aggiungere a 75,0 mL di H_3AsO_4(aq) 0,137 M per giungere (a) al primo punto stechiometrico; (b) al secondo punto stechiometrico; (c) al terzo punto stechiometrico?

6H.26 Quale volume di NaOH(aq) 0,102 M occorre aggiungere a 50,0 mL di H_2SO_3(aq) 0,0510 M per giungere (a) al primo punto stechiometrico; (b) al secondo punto stechiometrico.

6H.27 Quale volume di HNO_3(aq) 0,255 M occorre aggiungere a 35,5 mL di Na_2HPO_3(aq) 0,158 M per giungere (a) al primo punto stechiometrico; (b) al secondo punto stechiometrico?

6H.28 Quale volume di HCl(aq) 0,650 M occorre aggiungere a 64,2 mL di Na_3PO_4(aq) 0,188 M per giungere (a) al primo punto stechiometrico; (b) al secondo punto stechiometrico; (c) al terzo punto stechiometrico?

6H.29 (a) Tracciate la curva di pH relativa alla titolazione di 5,0 mL di $H_2S_2O_3$(aq) 0,010 M con KOH(aq) 0,010 M. Segnate sulla curva il punto iniziale e il punto finale, i punti stechiometrici e ciascuno dei punti intermedi. (b) Quale volume di KOH è stato aggiunto in corrispondenza dei punti stechiometrici? (c) Determinate il pH ai punti stechiometrici. Per $H_2S_2O_3$ $pK_{a1} = 0,6$ e $pK_{a2} = 1,74$.

6H.30 (a) Tracciate la curva di pH relativa alla titolazione di 5,0 mL di H_3AsO_4(aq) 0,010 M con KOH(aq) 0,010 M. Segnate sulla curva il punto iniziale e il punto finale, i punti stechiometrici e i punti intermedi. (b) Quale volume di KOH è stato aggiunto in corrispondenza dei punti stechiometrici? (c) Determinate il pH ai punti stechiometrici. Per H_3AsO_4 $pK_{a1} = 2,25$ e $pK_{a2} = 6,77$.

6H.31 Supponete di disciogliere in acqua 0,122 g di acido fosforoso, H_3PO_3, ottenendo un volume totale di soluzione di 50,0 mL. (a) Calcolate il pH della soluzione. (b) Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di 5,00 mL di NaOH(aq) 0,175 M. (c) Calcolate il pH della soluzione dopo l'aggiunta di altri 5,00 mL di NaOH(aq) 0,175 M alla soluzione della parte (b).

6H.32 Supponiamo di avere disciolto in 50,0 mL di acqua 0,242 g di acido ossalico, $(COOH)_2$. (a) Calcolate il pH della soluzione. (b) Calcolate il pH della soluzione risultante dall'aggiunta di 15,0 mL di NaOH(aq) 0,150 M alla soluzione predetta. (c) Calcolate il pH della soluzione risultante dall'aggiunta di 5,00 mL di NaOH(aq) alla soluzione della parte (b).

6H.33 Calcolate il pH della soluzione risultante aggiungendo a 50,0 mL di Na_2HPO_4(aq) 0,275 M ciascuna delle soluzioni seguenti: (a) 50,0 mL di HCl(aq) 0,275 M; (b) 75,0 mL di HCl(aq) 0,275 M; (c) 25,0 mL di HCl(aq) 0,275 M.

6H.34 Calcolate il pH della soluzione risultante dal mescolamento di 75,0 mL di Na_2CO_3(aq) 0,0995 M con (a) 25,0 mL di HNO_3(aq) 0,130 M; (b) 65,0 mL di HNO_3(aq) 0,130 M.

CAPITOLO 6I
Gli equilibri di solubilità

In che modo la solubilità dipende dalle altre specie presenti?

Come si può prevedere e sfruttare una precipitazione?

Capitolo 6I Gli equilibri di solubilità → **Capitolo 6J** La precipitazione

In una soluzione satura, il soluto disciolto è in equilibrio con il soluto indisciolto. La composizione della soluzione può essere quindi considerata un esempio di equilibrio chimico. Gli ioni modificano le loro concentrazioni in modo da preservare i valori di tutte le costanti di equilibrio implicate. Tutti i soluti che prenderemo in esame in questo capitolo sono ionici e assumeremo che siano completamente dissociati in soluzione.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Gli equilibri di solubilità rappresentano la base per comprendere l'analisi chimica. Molti sali sono solo debolmente solubili e i chimici devono sapere in che modo descrivere e controllare le loro solubilità, per poter inquadrare il loro ruolo nell'ambiente e nelle procedure di laboratorio.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari i calcoli sull'equilibrio (Capitolo 5I) e le risposte dei sistemi in equilibrio ai cambiamenti delle condizioni (Capitolo 5J).

6I.1 Il prodotto di solubilità

La costante di equilibrio dell'equilibrio di solubilità tra un composto ionico e i suoi ioni disciolti si chiama **prodotto di solubilità**, K_{ps}, del soluto e si esprime in funzione delle attività degli ioni. Per esempio, il prodotto di solubilità del solfuro di bismuto, Bi_2S_3, si definisce come

$$Bi_2S_3(s) \rightleftharpoons 2\ Bi^{3+}(aq) + 3\ S^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = (a_{Bi^{3+}})^2(a_{S^{2-}})^3$$

Nell'espressione per K_{ps} non compare Bi_2S_3 solido, perché si tratta appunto di un solido puro, la cui attività è 1 (Capitolo 5G). Dato che la concentrazione degli ioni di un sale scarsamente solubile è piccola, le attività possono essere approssimate usando i valori numerici delle concentrazioni molari:

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

Tuttavia, poiché le interazioni tra ioni sono molto forti, un prodotto di solubilità espresso in questo modo generalmente è significativo solo nel caso di sali scarsamente solubili. Un'altra complicazione è il fatto che la separazione degli ioni è raramente completa, quanto un sale si scioglie. Perciò, per esempio, una soluzione satura di PbI_2 contiene concentrazioni consistenti di cluster di ioni $Pb^{2+}I^-$ e $Pb^{2-}(I^-)_2$. Nella migliore delle ipotesi i calcoli che faremo in questo Capitolo sono solo stime.

Uno dei modi più semplici di determinare K_{ps} consiste nel misurare la **solubilità molare** del composto, cioè la concentrazione del composto in soluzione satura, ma sono disponibili anche metodi più moderni e accurati. La Tabella 6I.1 riporta alcuni valori sperimentali. Nei calcoli che seguono useremo s per indicare il valore numerico della solubilità molare espressa in moli per litro; se, per esempio, la solubilità molare di un composto è 65 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (vale a dire $6{,}5 \times 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$), si scriverà $s = 6{,}5 \times 10^{-5}$.

K_{ps} si chiama anche *costante del prodotto di solubilità* o, più semplicemente, *costante di solubilità*.

I metodi elettrochimici per determinare le costanti di solubilità sono descritti nel Capitolo 6L.

ESEMPIO 6I.1 La determinazione del prodotto di solubilità

Siete chimici inorganici interessati ai composti dell'argento e uno dei vostri compiti è stilare una tabella dei prodotti di solubilità a partire dalle loro solubilità molari. La solubilità molare del cromato d'argento, Ag_2CrO_4, è 65 $\mu mol \cdot L^{-1}$ a 25 °C. Determinate il valore di K_{ps} di questo sale a 25 °C.

PREVISIONE Poiché la solubilità molare è bassa, ci si aspetta che il valore di K_{ps} sia molto piccolo.

STRATEGIA Si scrive innanzitutto l'equazione chimica dell'equilibrio e la corrispondente espressione del prodotto di solubilità. Si determinano le molarità di ciascun tipo di ione cui dà luogo il sale dalla solubilità molare e dalle relazioni stechiometriche tra le specie in gioco.

Tabella 6I.1

Prodotti di solubilità a 25 °C

Composto	Formula	K_{ps}	Composto	Formula	K_{ps}
Alluminio: idrossido	$Al(OH)_3$	$1,0 \times 10^{-33}$	Mercurio(I): cloruro	Hg_2Cl_2	$2,6 \times 10^{-18}$
Antimonio: solfuro	Sb_2S_3	$1,7 \times 10^{-93}$	ioduro	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
Argento: bromuro	AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$	Mercurio(II): solfuro, nero	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
carbonato	Ag_2CO_3	$6,2 \times 10^{-12}$	solfuro, rosso	HgS	$1,4 \times 10^{-53}$
cloruro	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$	Nichel (II): idrossido	$Ni(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-18}$
idrossido	AgOH	$1,5 \times 10^{-8}$	Piombo(II): bromuro	$PbBr_2$	$7,9 \times 10^{-5}$
ioduro	AgI	8×10^{-17}	cloruro	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$
solfuro	Ag_2S	$6,3 \times 10^{-51}$	fluoruro	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Bario: carbonato	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	iodato	$Pb(IO_3)_2$	$2,6 \times 10^{-13}$
fluoruro	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	ioduro	PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$
solfato	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	solfato	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
Bismuto: solfuro	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$	solfuro	PbS	$8,8 \times 10^{-29}$
Calcio: carbonato	$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$	Rame(I): bromuro	CuBr	$4,2 \times 10^{-8}$
fluoruro	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	cloruro	CuCl	$1,0 \times 10^{-6}$
idrossido	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	ioduro	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$
solfato	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$	solfuro	Cu_2S	$2,0 \times 10^{-47}$
Cromo(III): iodato	$Cr(IO_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$	Rame(II): iodato	$Cu(IO_3)_2$	$1,4 \times 10^{-7}$
Ferro(II): idrossido	$Fe(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-14}$	ossalato	$Cu(C_2O_4)$	$2,9 \times 10^{-8}$
solfuro	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$	solfuro	CuS	$1,3 \times 10^{-36}$
Ferro(III): idrossido	$Fe(OH)_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	Zinco: idrossido	$Zn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
Magnesio: ammonio fosfato	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$	solfuro	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
carbonato	$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$			
fluoruro	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$			
idrossido	$Mg(OH)_2$	$1,1 \times 10^{-11}$			

Quali ipotesi dovete fare? Dovete assumere che il sale si dissoci completamente in acqua e che l'anione non venga protonato dall'acqua.

RISOLUZIONE

Si scrive l'equazione chimica per l'equilibrio di solubilità:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

Si esprime il prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Da 2 mol $Ag^+ \simeq 1$ mol Ag_2CrO_4

$$[Ag^+] = 2s$$

Da 1 mol $CrO_4^{2-} \simeq 1$ mol Ag_2CrO_4:

$$[CrO_4^{2-}] = s$$

Da $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$, e da $s = 6,5 \times 10^{-5}$, si ha:

$$K_{ps} = 4 \times \overbrace{(6,5 \times 10^{-5})}^{s}{}^3 = 1,1 \times 10^{-12}$$

CONCLUSIONE Come previsto, il valore di K_{ps} è molto piccolo.

Autoesame 6I.1A La solubilità molare dello iodato di piombo(II), $Pb(IO_3)_2$, a 25 °C è 40 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Qual è il valore di K_{ps} di questo sale?

[*Risposta*: $2,6 \times 10^{-13}$]

Autoesame 6I.1B La solubilità molare del bromuro d'argento, AgBr, a 25 °C è 0,88 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Qual è il prodotto di solubilità di questo sale?

Esercizi correlati 6I.1-6I.4

ESEMPIO 6I.2 Il calcolo della solubilità molare dal prodotto di solubilità

Benché sia spesso importante conoscere le solubilità molari, può essere difficile reperire dati corretti. Le costanti di solubilità, invece, sono spesso semplici da trovare, e possono essere convertite in solubilità molari. Secondo la Tabella 6I.1, $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-6}$ per lo iodato di cromo(III) a 25 °C. Determinate la solubilità molare del composto.

STRATEGIA Si esprime il prodotto di solubilità in termini della solubilità molare, considerando le relazioni stechiometriche tra le specie coinvolte come indicato dall'equazione chimica dell'equilibrio, quindi si risolve per la solubilità molare.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che la dissociazione del sale in acqua sia completa e che l'anione non venga protonato dall'acqua.

RISOLUZIONE

Si scrive l'equazione chimica dell'equilibrio di solubilità:

$$Cr(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\ IO_3^-(aq)$$

Si formula l'espressione del prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3$$

Da 1 mol $Cr^{3+} \mathrel{\widehat{=}} 1$ mol $Cr(IO_3)_3$:

$$[Cr^{3+}] = s$$

Da 3 mol $IO_3^- \mathrel{\widehat{=}} 1$ mol $Cr(IO_3)_3$:

$$[IO_3^-] = 3s$$

Si formula l'espressione di K_{ps} in funzione di s:

$$K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$$

Da $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$:

$$s = \{(5{,}0 \times 10^{-6})/27\}^{1/4} = 0{,}021$$

La solubilità molare di $Cr(IO_3)_3$ è, quindi, 0,021 mol·L^{-1}.

Autoesame 6I.2A Il prodotto di solubilità del solfato d'argento, Ag_2SO_4, è $1{,}4 \times 10^{-5}$. Calcolate la solubilità molare del sale.

[*Risposta*: 15 mmol·L^{-1}]

Autoesame 6I.2B Il prodotto di solubilità del fluoruro di piombo(II), PbF_2, è $3{,}7 \times 10^{-8}$. Calcolate la solubilità molare del sale.

Esercizi correlati 6I.5, 6I.6

Il prodotto di solubilità è la costante di equilibrio relativa all'equilibrio tra un sale indisciolto e i suoi ioni in una soluzione satura.

6I.2 L'effetto dello ione in comune

La solubilità di un sale scarsamente solubile si riduce aggiungendo un secondo sale solubile che abbia uno ione in comune con il sale in questione: è il caso, per esempio, dell'aggiunta di una soluzione di un cloruro solubile a una soluzione satura di cloruro d'argento (Figura 6I.1). Questa diminuzione di solubilità si chiama **effetto dello ione in comune**. Da un punto di vista qualitativo, l'ef-

Un modo veloce di calcolare la quarta radice consiste nell'estrarre la radice quadrata due volte di seguito.

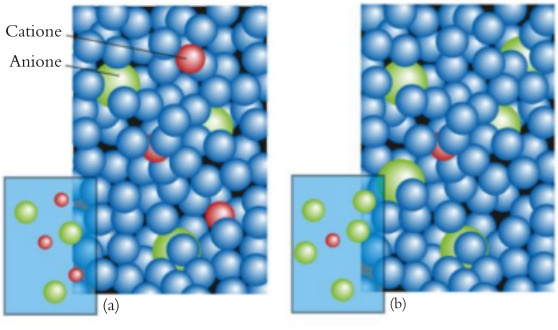
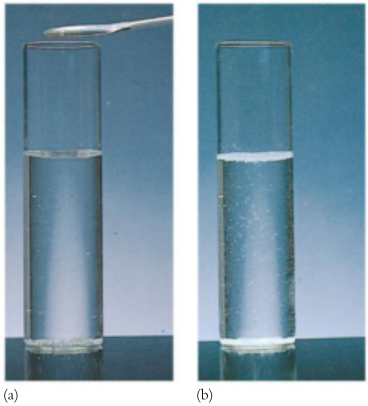


Figura 6I.1 Se si aumenta la concentrazione di uno degli ioni di un sale scarsamente solubile, la concentrazione dell'altro ione diminuisce, per mantenere costante il valore di K_{ps}. (a) I cationi (in rosso) e gli anioni (in verde) in soluzione. (b) Aggiungendo altri anioni (insieme con i loro ioni spettatori, non illustrati), la concentrazione dei cationi diminuisce. Ciò vuol dire che la presenza dello ione in comune aggiunto fa diminuire la solubilità del composto originale. Negli inserti lo sfondo blu rappresenta il solvente (acqua).



(a) (b)

Figura 6I.2 (a) Una soluzione satura di acetato di zinco in acqua. (b) Aggiungendo ioni acetato, sotto forma di un unico cristallo di acetato di sodio solido, visibile sulla punta della spatola che compare nella parte (a), la solubilità dell'acetato di zinco viene significativamente ridotta e precipita altro acetato di zinco solido. (W. H. Freeman, fotografia di Ken Karp.)

fetto dello ione in comune può essere compreso facendo riferimento al principio di Le Chatelier (Capitolo 5J). Il sale poco solubile risponde all'aggiunta di ioni precipitando dalla soluzione; in altre parole, la sua solubilità diminuisce.

Si può ricavare una spiegazione quantitativa dell'effetto dello ione comune considerando come influisce la variazione di concentrazione di uno degli ioni sul prodotto di solubilità. Consideriamo una soluzione satura di cloruro d'argento in acqua:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Sperimentalmente a 25 °C $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$ e la solubilità molare di AgCl in acqua è 13 μmol·L^{-1}. Aggiungendo cloruro di sodio aumenterà la concentrazione di Cl^- e, perché la costante di equilibrio possa rimanere costante, deve diminuire corrispondentemente quella di Ag^+. Essendo ora presenti in soluzione meno ioni Ag^+, la solubilità di AgCl è minore in una soluzione di NaCl che non in acqua pura. Un effetto analogo si verifica ogni qual volta si mescolino due sali aventi uno ione in comune (**Figura 6I.2**).

Non è semplice prevedere il valore numerico dell'effetto dello ione in comune. La considerevole interazione tra gli ioni fa sì che i calcoli semplici basati sull'equilibrio siano validi solo raramente: le attività degli ioni differiscono marcatamente dalle loro molarità. Tuttavia, si possono fare delle stime quantitative, come mostra l'Esempio 6I.3.

Riflessione L'aggiunta di un sale senza uno ione in comune influenza la solubilità di un sale scarsamente solubile?

ESEMPIO 6I.3 Il calcolo dell'effetto dello ione in comune sulla solubilità

Sapete già che il cloruro d'argento non è molto solubile in acqua, ma che cosa sapete sulla sua solubilità in acqua di mare? Decidete di studiare la solubilità del cloruro d'argento in soluzioni aventi concentrazioni di cloruro di sodio variabili. Calcolate la solubilità del cloruro d'argento in NaCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-4}$ M a 25 °C.

PREVISIONE Per la presenza dello ione in comune, Cl^-, ci si aspetta che la solubilità di AgCl in NaCl(aq) sia minore che in acqua pura.

STRATEGIA Si scrive l'espressione del prodotto di solubilità e si risolve per la concentrazione dello ione argento.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre assumere che la concentrazione degli ioni cloruro provenienti da AgCl sia insignificante rispetto a quella presente nella soluzione di cloruro di sodio.

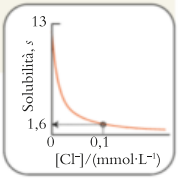
RISOLUZIONE Per una concentrazione data di ioni Cl^- la concentrazione degli ioni Ag^+ deve soddisfare la K_{ps}.

Da $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Segue che il cloruro d'argento si discioglierà nella soluzione NaCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, nella quale $[Cl^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, solo fintanto che la concentrazione degli ioni Ag^+ è data da:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{1{,}0 \times 10^{-4}} = 1{,}6 \times 10^{-6}$$



CONCLUSIONE La concentrazione degli ioni Ag^+ e, di conseguenza, la solubilità delle unità formula AgCl, è 1,6 μmol·L^{-1}: questo valore è circa 10 volte minore che in acqua pura.

Autoesame 6I.3A Qual è, approssimativamente, la solubilità molare del carbonato di calcio in $CaCl_2$(aq) 0,20 M?
[*Risposta*: 44 nmol·L^{-1}]

Autoesame 6I.3B Qual è, approssimativamente, la solubilità molare del bromuro d'argento in $CaBr_2$(aq) 0,10 M?

Esercizi correlati 6I.7-6I.10

L'effetto dello ione in comune si manifesta come riduzione della solubilità dei sali scarsamente solubili in seguito all'aggiunta di un sale che abbia uno ione in comune con essi.

6I.3 La formazione di ioni complessi

Per aumentare la solubilità di un sale si può trovare un modo per «nascondere» gli ioni in soluzione: così facendo, il processo di dissoluzione continua, nella vana speranza di ripristinare l'equilibrio. Un modo per mascherare la presenza di uno ione è sfruttare il fatto che molti cationi metallici sono acidi di Lewis (Capitolo 6A). Quando un acido e una base di Lewis reagiscono, formano un legame covalente coordinato (Capitolo 2C), e il prodotto è definito **complesso di coordinazione.** Un esempio è dato dalla formazione di $Ag(NH_3)_2^+$, che si verifica quando una soluzione acquosa di ammoniaca, una base di Lewis, viene aggiunta a una soluzione di ioni argento, che si comportano da acidi Lewis. La formazione del complesso rimuove di fatto una parte degli ioni Ag^+ dalla soluzione. Di conseguenza, per conservare il valore di K_{ps}, si discioglie una maggiore quantità di cloruro d'argento.

Per il trattamento quantitativo dell'effetto della formazione di un complesso sulla solubilità, è necessario osservare che entrambi i processi A e B sono all'equilibrio:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad \textbf{(A)}$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \qquad \textbf{(B)}$$

e che la somma di questi due equilibri è l'equilibrio di solubilità in presenza della formazione di uno ione complesso. La reazione che ne risulta e la sua costante di equilibrio sono:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K = K_{ps} \times K_f \qquad \textbf{(C)}$$

La costante di equilibrio relativa alla formazione del complesso è detta **costante di formazione**, K_f (Tabella 6I.2).

Tabella 6I.2
Costanti di formazione di alcuni complessi in acqua a 25 °C

Equilibrio	K_f	Equilibrio	K_f
$Ag^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$	$5{,}6 \times 10^8$	$Hg^{2+}(aq) + 4\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}(aq)$	$1{,}2 \times 10^5$
$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$	$1{,}6 \times 10^7$	$Fe^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	$7{,}7 \times 10^{36}$
$Au^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Au(CN)_2^-(aq)$	$2{,}0 \times 10^{38}$	$Ni^{2+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$	$5{,}6 \times 10^8$
$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	$1{,}2 \times 10^{13}$		

ESEMPIO 6I.4 **Il calcolo della solubilità molare in presenza della formazione di complessi**

La pellicola fotografica che impiega un'emulsione di argento non viene più utilizzata in fotografia amatoriale, mentre ha ancora un grande numero di applicazioni in ambito medico e tecnico. State studiando il modo di migliorare un'emulsione particolarmente sensibile e, a tale scopo, dovete studiare la solubilità del cloruro d'argento in mezzi diversi. Calcolate la solubilità molare del cloruro d'argento in NH_3(aq) 0,10 M.

PREVISIONE Poiché gli ioni argento formano un complesso con ammoniaca, ci si aspetta che la solubilità del cloruro di argento sia maggiore nella soluzione di ammoniaca rispetto all'acqua pura.

Quali ipotesi dovete fare? Occorre ipotizzare che la reazione dell'ammoniaca con l'acqua non influenzi in modo significativo questo equilibrio.

STRATEGIA L'equilibrio di solubilità (reazione C) è la somma delle equazioni valide per l'equilibrio di solubilità e per quello di complessazione, quindi la costante di equilibrio per la dissoluzione di AgCl in ammoniaca acquosa sarà data dal prodotto delle costanti di equilibrio per le reazioni A e B (Capitolo 5H). A questo punto si costruisce la tabella di equilibrio per la reazione C e si risolve in funzione della concentrazione all'equilibrio.

RISOLUZIONE L'equilibrio da considerare e la corrispondente tabella di equilibrio (con tutte le concentrazioni in moli per litro) sono:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K = K_{ps} \times K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	Cl^-
Concentrazione iniziale	0,10	0	0
Variazione di concentrazione	$-2x$	$+x$	$+x$
Concentrazione di equilibrio	$0,10 - 2x$	x	x

Ora si determina il valore di K e si sostituiscono i dati riportati in tabella.

Da $K = K_{ps} \times K_f$:

$$K = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^{7}) = 2,6 \times 10^{-3}$$

Da $K = [Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]/[NH_3]^2$:

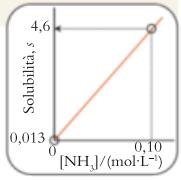
$$K = \frac{x \times x}{(0,10 - 2x)^2} = \left(\frac{x}{0,10 - 2x}\right)^2$$

Estraendo la radice quadrata dei due membri:

$$\frac{x}{0,10 - 2x} = K^{1/2}$$

Si risolve per x,

$$x = (0,10 - 2x)K^{1/2}$$
$$(1 + 2K^{1/2})x = 0,10K^{1/2}$$
$$x = \frac{0,10K^{1/2}}{1 + 2K^{1/2}} = \frac{0,10 \times (2,6 \times 10^{-3})^{1/2}}{1 + 2(2,6 \times 10^{-3})^{1/2}}$$
$$= 4,6 \times 10^{-3}$$



CONCLUSIONE Dalla terza riga nella tabella di equilibrio si ha $x = [Ag(NH_3)_2^+] = 4,6 \times 10^{-3}$, per cui la solubilità molare del cloruro d'argento in NH_3(aq) 0,10 M è 4,6 mmol·L^{-1}, oltre 100 volte maggiore della solubilità molare del cloruro d'argento in acqua pura (13 μmol·L^{-1}).

Autoesame 6I.4A In base ai dati delle Tabelle 6I.1 e 6I.2 calcolate la solubilità molare del bromuro d'argento in NH_3(aq) 1,0 M.

[*Risposta*: 3,5 mmol·L^{-1}]

Autoesame 6I.4B In base ai dati delle Tabelle 6I.1 e 6I.2 calcolate la solubilità molare del solfuro di rame(II) in NH_3(aq) 1,2 M.

Esercizi correlati 6I.11, 6I.12

La solubilità di un sale aumenta se esso può dare origine a uno ione complesso con altre specie in soluzione.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato in che modo si usano i concetti relativi all'equilibrio per determinare le solubilità di sali poco solubili. In particolare, avete visto come l'aggiunta di uno ione in comune possa indurre la precipitazione di un altro ione e, impiegando le costanti del prodotto di solubilità, come si possano fare previsioni su quali specie precipiteranno se si mescolano due soluzioni.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il valore di K_{ps} per un sale poco solubile a partire dalla sua solubilità molare (Esempio 6I.1).
- ☐ **2.** Determinare la solubilità molare di un sale dalla sua costante di solubilità (Esempio 6I.2).
- ☐ **3.** Calcolare la solubilità di un sale in presenza di uno ione in comune (Esempio 6I.3).
- ☐ **4.** Calcolare la solubilità di uno ione in presenza della formazione di un complesso (Esempio 6I.4).

CAPITOLO 6I Esercizi

I valori del prodotto di solubilità sono riportati nella Tabella 6I.1. Salvo diversa indicazione, ignorate le reazioni di trasferimento protonico. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6I.1 A partire dalla solubilità molare, determinate la K_{ps} di ognuna delle seguenti sostanze scarsamente solubili: (a) AgBr, $8{,}8 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (b) $PbCrO_4$, $1{,}3 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (c) $Ba(OH)_2$, 0,11 mol·L^{-1}; (d) MgF_2, $1{,}2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}.

6I.2 A partire dalla solubilità molare, determinate la K_{ps} di ognuna delle seguenti sostanze scarsamente solubili: (a) AgI, $9{,}1 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}; (b) $Ca(OH)_2$, 0,011 mol·L^{-1}; (c) Ag_3PO_4, $2{,}7 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (d) Hg_2Cl_2, $5{,}2 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}.

6I.3 In una soluzione satura di Tl_2CrO_4 la molarità di CrO_4^{2-} è $6{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual è la K_{ps} di Tl_2CrO_4?

6I.4 La solubilità molare del solfito d'argento, Ag_2SO_3, è $1{,}55 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual è la K_{ps} del solfito d'argento?

6I.5 Calcolate la solubilità molare in acqua di (a) BiI_3 ($K_{ps} = 7{,}71 \times 10^{-19}$ mol·L^{-1}); (b) CuCl; (c) $CaCO_3$.

6I.6 Calcolate la solubilità molare in acqua di (a) $PbBr_2$; (b) Ag_2CO_3; (c) $Fe(OH)_2$.

6I.7 Calcolate la solubilità molare delle seguenti sostanze scarsamente solubili nella rispettiva soluzione: (a) cloruro d'argento in NaCl(aq) 0,20 M; (b) cloruro di mercurio(I) in NaCl(aq) 0,150 M; (c) cloruro di piombo(II) in $CaCl_2$(aq) 0,025 M; (d) idrossido di ferro(II) in $FeCl_2$(aq) $2{,}5 \times 10^{-3}$ M.

6I.8 Calcolate la solubilità molare delle seguenti sostanze scarsamente solubili nella rispettiva soluzione: (a) ioduro d'argento in NaI(aq) 0,020 M; (b) carbonato di calcio in Na_2CO_3(aq) $2{,}3 \times 10^{-4}$ M; (c) fluoruro di piombo(II) in NaF(aq) 0,21 M; (d) idrossido di nichel(II) in $NiSO_4$(aq) 0,450 M.

6I.9 Calcolate la solubilità di ciascuna delle seguenti sostanze scarsamente solubili nella rispettiva soluzione: idrossido di alluminio a (a) pH = 7,0; (b) pH = 4,5; idrossido di zinco a (c) pH = 7,0; (d) pH = 6,0.

6I.10 Calcolate la solubilità di ciascuna delle seguenti sostanze scarsamente solubili nella rispettiva soluzione: idrossido di ferro(III) a (a) pH = 11,0; (b) pH = 3,0; idrossido di ferro(II) a (c) pH = 8,0; (d) pH = 6,0.

6I.11 Calcolate la solubilità del bromuro d'argento in KCN(aq) 0,10 M.

6I.12 Il cloruro d'argento precipitato si ridiscioglie nelle soluzioni di ammoniaca grazie alla formazione di $Ag(NH_3)_2^+$. Qual è la solubilità del cloruro d'argento in NH_3(aq) 1,0 M?

CAPITOLO 6J
La precipitazione

In che modo la solubilità dipende dalle altre specie presenti?

Come si può prevedere e sfruttare una precipitazione?

Capitolo 6I Gli equilibri di solubilità → **Capitolo 6J** La precipitazione

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La capacità di prevedere se si formerà o meno un precipitato permette di identificare le condizioni che favoriscono o viceversa ostacolano la precipitazione, e fornisce le basi per una delle principali applicazioni della chimica, l'identificazione delle sostanze presenti in una miscela.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari gli equilibri di solubilità (Capitolo 6I), i calcoli relativi agli equilibri (Capitolo 5I) e le risposte dei sistemi in equilibrio ai cambiamenti delle condizioni (Capitolo 5J).

La precipitazione, cioè la formazione di un solido (in genere una polvere finemente dispersa) quando si mescolano due soluzioni di sali solubili, è il risultato di una reazione in cui uno dei prodotti è insolubile. Questo tipo di reazione può essere sfruttata per preparare composti ionici e ha importanti applicazioni pratiche nel trattamento delle acque reflue, nell'estrazione dei minerali dall'acqua di mare, nella formazione e nella degradazione di ossa e denti, e nel ciclo globale del carbonio.

6J.1 Prevedere la precipitazione

Come è possibile prevedere se mescolando due soluzioni si formerà un precipitato? Se le concentrazioni degli ioni nelle soluzioni sono note, il risultato può essere previsto confrontando tra loro i valori di Q, il quoziente di reazione, e di K, la costante di equilibrio, come abbiamo visto nel Capitolo 5G. In questo caso, la costante di equilibrio è il prodotto di solubilità, K_{ps}, e il quoziente di reazione si indica Q_{ps}. Quando le concentrazioni ioniche sono elevate, Q_{ps} è maggiore di K_{ps}, la precipitazione è spontanea, e il valore di Q_{ps} subisce degli aggiustamenti fino a che non è uguale a K_{ps} (Figura 6J.1).

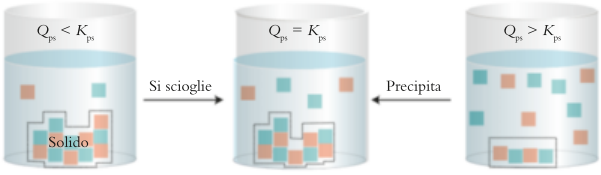


Figura 6J.1 La grandezza relativa del quoziente di solubilità, Q_{ps}, e del prodotto di solubilità, K_{ps}, serve a stabilire se un sale sia destinato a disciogliersi (a sinistra) o a precipitare (a destra). Q_{ps} è minore di K_{ps} quando le concentrazioni degli ioni sono basse (a sinistra); Q_{ps} è maggiore di K_{ps} quando le concentrazioni degli ioni sono elevate (a destra).

ESEMPIO 6J.1 **Prevedere se si formerà un precipitato dopo il mescolamento di due soluzioni**

Siete chimici analitici e state elaborando una procedura per la precipitazione del piombo da una soluzione di nitrato di piombo. Sapete che lo ioduro di piombo(II) è insolubile, per cui decidete di usare una soluzione di ioduro di potassio. Il piombo precipiterà dalle soluzioni di cui disponete? Supponete di mescolare volumi uguali di soluzioni acquose 0,2 M di $Pb(NO_3)_2(aq)$ e KI(aq) a 25 °C: lo ioduro di piombo(II) precipiterà?

PREVISIONE Poiché le concentrazioni degli ioni Pb^{2+} e I^- sono elevate e il prodotto di solubilità di PbI_2 è basso, vi potete attendere che si verifichi una precipitazione.

STRATEGIA Innanzitutto si calcolano i nuovi valori delle concentrazioni degli ioni nella soluzione derivante dal mescolamento, prima che si verifichi la rea-

zione. Poi, si confronta il valore del quoziente di reazione Q_{ps} con la K_{ps} di PbI_2. Ricordate che il volume finale della soluzione è il volume totale della miscela, per cui le nuove molarità da utilizzare nell'espressione di Q_{ps} devono essere aggiustate di conseguenza.

Quali ipotesi dovete fare? Si assume che lo ioduro di piombo(II) sia completamente dissociato in soluzione acquosa (nel senso che i suoi ioni si siano separati) e che le attività possano essere sostituite dalle concentrazioni molari.

RISOLUZIONE Dalla Tabella 6I.1 sappiamo che per PbI_2 $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ a 25°C.

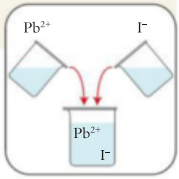
Si scrive l'equazione chimica e la sua costante di equilibrio:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

Si calcolano le nuove molarità degli ioni, facendo attenzione al fatto che il volume è raddoppiato.

$$Pb^{2+}(aq):\ \tfrac{1}{2}(0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}) = 0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$$

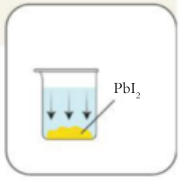
$$I^-(aq):\ \tfrac{1}{2}(0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}) = 0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$$



Da $Q_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]$, e confrontando il suo valore con quello di K_{ps}:

$$Q_{ps} = 0{,}1 \times (0{,}1)^2 = 1 \times 10^{-3}$$

$$\underbrace{1 \times 10^{-3}}_{Q_{ps}} \gg \underbrace{1{,}4 \times 10^{-8}}_{K_{ps}}$$



CONCLUSIONE Il valore di Q_{ps} è considerevolmente più elevato di K_{ps}, e quindi, come previsto, si forma il precipitato (Figura 6J.2).

Autoesame 6J.1A Mescolando 200 mL di $AgNO_3(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-4}$ M e 900 mL di KCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-6}$ M il cloruro d'argento precipita? Assumete che la dissociazione sia completa.

[*Risposta*: No ($Q_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-11}$; $Q_{ps} < K_{ps}$)]

Autoesame 6J.1B Mescolando 100 mL di $Ba(NO_3)_2(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-3}$ M con 200 mL di KF(aq) $1{,}0 \times 10^{-3}$ M si forma un precipitato di fluoruro di bario? Ignorate la possibile protonazione di F^-.

Esercizi correlati 6J.1-6J.6

Un sale precipita se Q_{ps} è maggiore di K_{ps}.



Figura 6J.2 Aggiungendo qualche goccia di nitrato di piombo(II) a una soluzione di ioduro di potassio, lo ioduro di piombo(II), giallo, precipita immediatamente. (© 1998 Chip Clark-Fundamental Photographs.)
VideoLab 6J.2

6J.2 La precipitazione selettiva

Talvolta è possibile separare i cationi presenti in una soluzione aggiungendo un sale solubile contenente un anione con il quale essi formino sali con solubilità molto diverse. Per esempio, l'acqua marina è una miscela di molti ioni diversi, e si può far precipitare il magnesio mediante l'aggiunta di ioni ossidrile. Tuttavia, nell'acqua marina sono contemporaneamente presenti anche altri cationi, ed è la loro concentrazione individuale, insieme con la solubilità relativa dei loro idrossidi, a determinare quale precipiterebbe per primo in seguito all'aggiunta di una certa quantità di ossidrili. La separazione ottimale di due composti si realizza quando Q_{ps} di una specie supera K_{ps}, mentre Q_{ps} della seconda specie è significativamente inferiore alla sua K_{ps}. L'esempio 6J.2 illustra la strategia che consente di prevedere l'ordine di precipitazione.

ESEMPIO 6J.2 **Prevedere l'ordine di precipitazione**

Nell'ambito di uno studio oceanografico, dovete analizzare un campione di acqua marina proveniente dalle Hawaii, dove è presente una forte attività vulcanica, per verificare se la sua composizione è significativamente diversa da quella di un campione prelevato più al largo nell'oceano. Il campione di acqua marina contiene, tra i vari soluti, le seguenti concentrazioni di cationi solubili: $Mg^{2+}(aq)$ 0,050 mol·L^{-1} e $Ca^{2+}(aq)$ 0,010 mol·L^{-1}. (a) In base ai dati forniti dalla Tabella 6I.1 si determini l'ordine secondo il quale, aggiungendo NaOH solido, ciascuno dei due cationi precipiterebbe e si calcoli la concentrazione di OH^- nel momento in cui inizia la precipitazione di ciascuno. Si assuma che l'aggiunta di NaOH non alteri il volume e che la temperatura sia di 25 °C. (b) Se il primo composto che precipita è $X(OH)_2$, si calcoli la concentrazione degli ioni X^{2+} restante in soluzione quando inizia a precipitare il secondo ione.

PREVISIONE In (a) poiché $K_{ps}(Mg(OH)_2)$ è molto minore di $K_{ps}(Ca(OH)_2)$ e le formule sono simili, ci si aspetta che $Mg(OH)_2$ precipiti per primo. In (b), poiché gran parte di X^{2+} non è più in soluzione in quanto già precipitato come $X(OH)_2$, ci si aspetta che la sua concentrazione sia molto piccola quando il secondo ione inizia a precipitare.

STRATEGIA (a) Si applica l'effetto dello ione comune e si calcola il valore di $[OH^-]$ necessario affinché l'uno e l'altro sale precipitino, formulando l'espressione di K_{ps} per ogni sale e poi introducendo i dati forniti. (b) Si calcola la concentrazione restante del catione precipitato per primo sostituendo il valore di $[OH^-]$ nell'espressione di K_{ps} per quell'idrossido.

RISOLUZIONE (a) Si formula l'equazione chimica e il K_{ps} relativi alla dissoluzione di $Ca(OH)_2$.

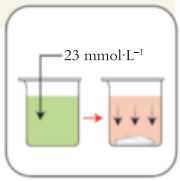
$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Dalla Tabella 6I.1 per $Ca(OH)_2$ $K_{ps} = 5{,}5 \times 10^{-6}$. Quindi:

Si ricava $[OH^-]$ da $K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$ nella forma $[OH^-] = (K_{ps}/[Ca^{2+}])^{1/2}$:

$$[OH^-] = \left(\frac{5{,}5 \times 10^{-6}}{0{,}010}\right)^{1/2} = 0{,}023$$

corrispondente a 23 mmol · L^{-1}.



Si formulano ora l'equazione chimica e K_{ps} relativi alla dissoluzione di $Mg(OH)_2$:

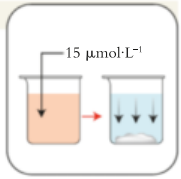
$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Dalla Tabella 6I.1, per $Mg(OH)_2$ $K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-11}$

Si ricava $[OH^-]$ da $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ nella forma $[OH^-] = (K_{ps}/[Mg^{2+}])^{1/2}$:

$$[OH^-] = \left(\frac{1{,}1 \times 10^{-11}}{0{,}050}\right)^{1/2} = 1{,}5 \times 10^{-5}$$

corrispondente a 15 μmol·L^{-1}.



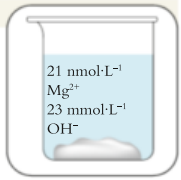
CONCLUSIONE Come previsto, gli idrossidi precipiteranno nell'ordine $Mg(OH)_2$ a $OH^-(aq)$ 15 μmol·L^{-1} e $Ca(OH)_2$ a $OH^-(aq)$ 23 mmol·L^{-1}.

(b) Si trova la concentrazione degli ioni magnesio quando $[OH^-] = 0{,}023$ mol·L^{-1}.

Si calcola $[Mg^{2+}]$ da $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ nella forma $[Mg^{2+}] = K_{ps}/[OH^-]^2$.

$$[Mg^{2+}] = \frac{1{,}1 \times 10^{-11}}{(0{,}023)^2} = 2{,}1 \times 10^{-8}$$

corrispondente a 21 nmol·L^{-1}.



CONCLUSIONE La concentrazione degli ioni magnesio o presenti in soluzione quando inizia a precipitare $Ca(OH)_2$ è davvero molto piccola.

Autoesame 6J.2A Si aggiunge carbonato di potassio a una soluzione contenente i seguenti cationi solubili: $Mg^{2+}(aq)$ 0,030 mol·L^{-1} e $Ca^{2+}(aq)$ 0,0010 mol·L^{-1}. (a) In base ai dati della Tabella 6I.1 stabilite l'ordine in cui i due cationi precipiteranno con l'aumentare della concentrazione di K_2CO_3 e indicate la concentrazione di CO_3^{2-} nel momento in cui ha inizio la precipitazione di ciascuno ione. (b) Calcolate la concentrazione restante dello ione che precipita per primo quando inizia a precipitare il secondo ione.

[*Risposta*: (a) Precipita per primo $CaCO_3$, a CO_3^{2-} 8,7 μmol·L^{-1}; successivamente $MgCO_3$ a CO_3^{2-} 0,33 mmol·L^{-1}; (b) 26 μmol·L^{-1} Ca^{2+}]

Autoesame 6J.2B Si aggiungono ioni cloruro a una soluzione contenente i sali solubili seguenti alle concentrazioni indicate: $Pb(NO_3)_2(aq)$ 0,020 mol·L^{-1} e $AgNO_3(aq)$ 0,0010 mol·L^{-1}. In base ai dati della Tabella 6I.1 stabilite l'ordine in cui i due cationi precipiteranno con l'aumentare della concentrazione di Cl^- e indicate la concentrazione di quest'ultimo al momento in cui inizia la precipitazione di ciascuno ione. (b) Calcolate la concentrazione restante dello ione che precipita per primo quando inizia a precipitare il secondo ione.

Esercizi correlati 6J.7, 6J.8, 6J.11, 6J.12

È possibile separare una miscela di ioni in soluzione aggiungendo ioni di carica opposta, con i quali essi formino sali di solubilità molto diversa.

6J.3 La dissoluzione dei precipitati

Quando, durante l'analisi qualitativa degli ioni presenti in una soluzione, si forma un precipitato, può essere poi necessario ridisciogliorlo per identificare il catione o l'anione. A tale scopo sono possibili diverse strategie.

Una di esse consiste nel sottrarre uno degli ioni all'equilibrio di solubilità, di modo che il precipitato si disciolga nella vana ricerca dell'equilibrio. Supponiamo, per esempio, che un idrossido solido come l'idrossido di ferro(III) si trovi in equilibrio con i propri ioni in soluzione:

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

Per disciogliorlo si potrà aggiungere acido; gli ioni H_3O^+ provenienti da quest'ultimo allontaneranno gli ioni OH^- trasformandoli in acqua e più $Fe(OH)_3$ dovrà disciogliersi.

Riflessione Gli ioni argento possono essere portati in soluzione, da Ag_2O solido, aggiungendo HNO_3 ma non HCl. Perché non si può impiegare HCl?

Molti precipitati di carbonato, solfuro e solfito si possono disciogliere mediante l'aggiunta di acido, perché il loro anione reagisce con l'acido generando un gas che abbandona la soluzione. Per esempio, in una soluzione satura di carbonato di zinco, $ZnCO_3$ solido è in equilibrio con i propri ioni:

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Gli ioni CO_3^{2-} reagiscono con l'acido formando CO_2:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\ HNO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l) + 2\ NO_3^-(aq)$$

La dissoluzione dei carbonati da parte delle piogge acide è una delle conseguenze indesiderabili di questo fenomeno, che ha danneggiato l'aspetto di molti marmi storici e monumenti di pietra calcarea (**Figura 6J.3**; marmo e calcare sono formati da carbonato di calcio).

Un procedimento alternativo per allontanare uno ione dalla soluzione consiste nel mutarne l'identità modificandone lo stato di ossidazione. I cationi dei solfuri dei metalli pesanti, straordinariamente insolubili, si possono disciogliere ossidando lo ione solfuro a zolfo elementare. Per esempio, il solfuro di rame(II), CuS, partecipa all'equilibrio

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

Se, però, si aggiunge acido nitrico, gli ioni solfuro si ossidano a zolfo elementare:

$$3\ S^{2-}(aq) + 8\ HNO_3(aq) \rightleftharpoons 3\ S(s) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l) + 6\ NO_3^-(aq)$$

Questa complicata ossidazione elimina gli ioni solfuro dall'equilibrio e gli ioni Cu^{2+} passano in soluzione come $Cu(NO_3)_2$.

Alcuni precipitati si sciolgono al variare della temperatura, perché da essa dipende la costante di solubilità. La strategia è attuata per purificare i precipitati in un processo denominato *ricristallizzazione*. Si riscalda la miscela per disciogliere il solido e si filtra per allontanare le impurezze, poi si lascia riformare il solido mentre la soluzione si raffredda e lo si separa dalla soluzione per filtrazione. Per disciogliere ioni metallici si può anche fare ricorso alla formazione di ioni complessi, come si è visto nel Capitolo 6I.3.



(a)



(b)

Figura 6J.3 Lo stato delle incisioni sull'obelisco di Cleopatra deteriorate a causa delle piogge acide: (a) dopo 3500 anni nel deserto dell'Egitto; (b) dopo soli 100 anni a Central Park, New York. [(a) Fotografia © SSPL/ The Image Works. (b) fotografia del Dr. Marli Miller/ Getty Images.]

La solubilità di un solido può essere accresciuta allontanando uno dei suoi ioni dalla soluzione; si può impiegare un acido per disciogliere idrossidi, solfuri, carbonati o solfiti, mentre si può utilizzare l'acido nitrico per ossidare i solfuri metallici a zolfo, salificando il catione in un sale solubile. Alcuni solidi si possono disciogliere modificando la temperatura o formando ioni complessi.

6J.4 L'analisi qualitativa

La formazione di complessi, la precipitazione selettiva e il controllo del pH delle soluzioni sono tutte operazioni importanti ai fini dell'analisi qualitativa delle miscele (*Fondamenti* I). Esistono molti schemi analitici diversi, ma tutti si basano sugli stessi principi generali. Di seguito presentiamo un semplice procedimento che permette di identificare cinque cationi considerando le operazioni che si potrebbero effettuare in laboratorio.

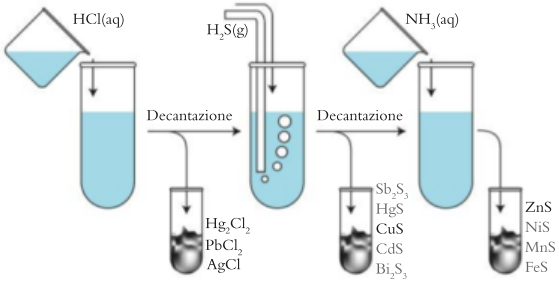


Figura 6J.4 Parte di un semplice schema di analisi qualitativa applicato per separare alcuni cationi. In un primo momento si separano tre cationi sotto forma di cloruri insolubili. In un secondo tempo si eliminano i cationi che formano solfuri insolubili facendoli precipitare a pH basso; infine i cationi residui sono fatti precipitare come solfuri, ma a pH più alto.

Supponiamo che una certa soluzione contenga ioni piombo(II), mercurio(I), argento, rame(II) e zinco. Il metodo è delineato nella Figura 6J.4, dove figurano anche altri cationi, e illustrato nella Figura 6J.5. La maggior parte dei cloruri è solubile, quindi, aggiungendo alla miscela di sali l'acido cloridrico, precipiteranno solamente certi cloruri (vedi Tabella 6I.1). Ai cloruri di argento e di mercurio(I) spetta un valore così basso di K_{ps} che essi precipitano perfino a bassa concentrazione di ioni Cl^-. Il cloruro di piombo(II), leggermente solubile, precipita se la concentrazione di ioni Cl^- è sufficientemente elevata. Gli ioni idronio forniti dall'acido in questa fase non agiscono, ma si limitano ad accompagnare gli ioni Cl^-. A questo punto è possibile separare il precipitato dalla soluzione con l'ausilio di una centrifuga che compatti il solido e poi decantare (cioè versare) la soluzione. Ora essa conterrà gli ioni rame(II) e zinco, mentre il solido sarà costituito da $PbCl_2$, AgCl e Hg_2Cl_2.

Essendo $PbCl_2$ leggermente solubile, se si lava il precipitato con acqua calda il cloruro di piombo(II) si discioglie e la soluzione formatasi può essere separata dal precipitato. Aggiungendo a tale soluzione cromato di sodio, la presenza di piombo può essere verificata perché gli ioni Pb(II) eventualmente presenti precipiteranno sotto forma di cromato di piombo(II) giallo:

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

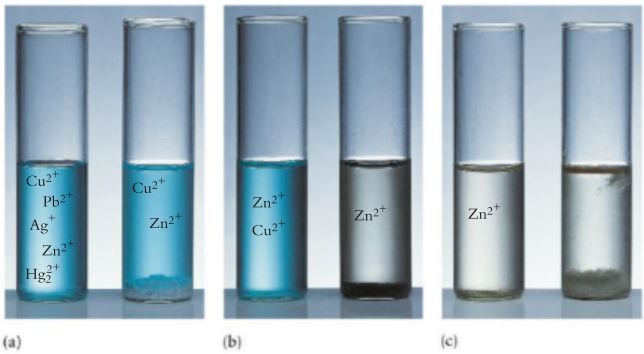


Figura 6J.5 Le fasi successive dell'analisi di cinque cationi mediante precipitazione selettiva. (a) La soluzione originale contiene gli ioni Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} e Zn^{2+} (a sinistra). L'aggiunta di HCl fa precipitare AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$, separabili decantando o filtrando (a destra), come mostrato nella Figura 6J.6. (b) L'aggiunta di H_2S alla soluzione proveniente dalla prima fase (a sinistra) fa precipitare CuS, che poi può essere allontanato (a destra). (c) Alcalinizzando la soluzione proveniente dalla seconda operazione (a sinistra) mediante aggiunta di ammoniaca, precipita ZnS (a destra). (W. H. Freeman, fotografia di Ken Karp.)

VideoLab 6J.5

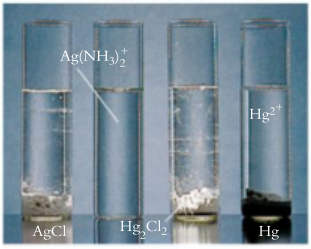


Figura 6J.6 Se si aggiunge ammoniaca a un precipitato di cloruro d'argento, il precipitato si discioglie; se invece l'ammoniaca viene aggiunta a un precipitato di cloruro di mercurio(I), si formano mercurio metallico e ioni mercurio(II), grazie a una reazione redox, e la massa si colora di grigio-nero. Da sinistra a destra: cloruro d'argento in acqua, cloruro d'argento in ammoniaca, cloruro di mercurio(I) in acqua e cloruro di mercurio(II) in ammoniaca.). (W. H. Freeman, fotografia di Ken Karp.)

A questo punto saranno rimasti nel precipitato i cloruri di argento e di mercurio(I). Per separare gli ioni Ag^+ e Hg_2^{2+}, si aggiunge ammoniaca acquosa alla miscela solida. Il precipitato di cloruro d'argento si discioglie grazie alla formazione dello ione complesso $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

mentre il mercurio(I) reagisce con l'ammoniaca dando origine a un solido grigio-nero costituito da una miscela di ioni mercurio(II) precipitati sotto forma di $HgNH_2Cl(s)$ e di mercurio metallico nero (**Figura 6J.6**):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow Hg(l) + HgNH_2Cl(s) + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ora Hg_2^{2+} è precipitato e l'Ag^+ è presente in soluzione come ione complesso. Si separa la soluzione dal solido e si conferma la presenza dell'argento in soluzione aggiungendo acido nitrico. Questo sottrae l'ammoniaca al complesso sotto forma di NH_4^+, permettendo al cloruro d'argento di precipitare:

$$Ag(NH_3)^{2+}(aq) + Cl^-(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow AgCl(s) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Solfuri di solubilità e prodotto di solubilità molto diversi possono essere fatti precipitare selettivamente aggiungendo ioni S^{2-} alla soluzione liberata precedentemente dai cloruri (prima fase, vedi Figura 6J.4). Alcuni solfuri metallici (come CuS, HgS e Sb_2S_3) presentano prodotto di solubilità estremamente piccolo, e precipitano anche in presenza di una semplice traccia di ioni S^{2-} in soluzione. Una tale, bassissima, concentrazione di ioni S^{2-} si ottiene aggiungendo solfuro di idrogeno, H_2S, a una soluzione acida. Una certa concentrazione di ioni idronio sposta l'equilibrio

$$H_2S(aq) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

verso sinistra, e questo assicura che H_2S sia quasi tutto nella forma totalmente protonata, lasciando in soluzione una bassissima concentrazione di ioni S^{2-}. Quest'ultima, posto che siano presenti i cationi appropriati, è tuttavia sufficiente a far precipitare i solidi altamente insolubili.

Per verificare se nella soluzione rimasta dopo le prime due fasi siano presenti ioni Zn^{2+} si aggiungono ancora H_2S e ammoniaca. La base elimina gli ioni idronio dall'equilibrio di H_2S, spostandolo verso la produzione di ioni S^{2-}. La maggiore concentrazione di questi ultimi aumenta il valore di Q_{ps} dei solfuri metallici ancora eventualmente presenti (come ZnS o MnS) fino a superarne la K_{ps}, per cui essi precipitano.

L'analisi qualitativa comprende la separazione e l'identificazione degli ioni mediante precipitazione selettiva, complessazione e controllo del pH.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto come impiegare le costanti di prodotto di solubilità per determinare se si formerà o no un precipitato, e per fare previsioni sull'ordine di precipitazione in una soluzione contenente una miscela di soluti. Avete anche imparato come sfruttare i concetti relativi all'equilibrio nell'analisi qualitativa.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Prevedere se in seguito al mescolamento di due soluzioni saline si formerà un precipitato (Esempio 6J.1).
- ☐ **2.** Prevedere l'ordine di precipitazione quando uno ione in comune viene aggiunto a una soluzione che contiene molteplici tipi di ioni (Esempio 6J.2).
- ☐ **3.** Spiegare come si possono sfruttare le differenze di solubilità per identificare i cationi in una miscela di sali (Paragrafo 6J.4).

CAPITOLO 6J Esercizi

I valori del prodotto di solubilità sono riportati nella Tabella 6I.1. Assumete una temperatura di 25 °C in tutti gli esercizi.

6J.1 (a) Quale molarità di ioni Ag^+ si richiede per formare un precipitato in NaCl(aq) $1,0 \times 10^{-5}$ M? (b) Quale massa (in microgrammi) di $AgNO_3$ solido occorre aggiungere perché inizi la precipitazione in 100 mL della soluzione della parte (a)?

6J.2 Gli ioni ioduro possono essere usati per precipitare ioni piombo(II) da $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,010 M. (a) Qual è la concentrazione minima di I^- per dare inizio alla precipitazione di PbI_2? (b) Quale massa, in grammi, di KI si deve aggiungere a 25,0 mL della soluzione di $Pb(NO_3)_2$(aq) affinché si formi PbI_2?

6J.3 Determinate il pH necessario affinché abbia inizio la precipitazione di $Ni(OH)_2$ da (a) $NiSO_4$(aq) 0,060 M; (b) $NiSO_4$(aq) 0,030 M.

6J.4 Stabilite se si avrà un precipitato mescolando le soluzioni delle coppie seguenti: (a) 5,0 mL di K_2CO_3(aq) 0,10 M e 1,00 L di $AgNO_3$(aq) 0,010 M; (b) 3,3 mL di HCl(aq) 1,0 M e 4,9 mL di $AgNO_3$(aq) 0,0030 M, più tanta acqua da diluire la soluzione a 50,0 mL. Ai fini del calcolo, trascurate eventuali reazioni dell'anione con l'acqua.

6J.5 Supponiamo che, in genere, in 1,0 mL di soluzione acquosa vi siano 20 gocce di dimensioni medie. Si formerà un precipitato aggiungendo una goccia di NaCl(aq) 0,010 M a 10,0 mL di (a) $AgNO_3$(aq) 0,0040 M? (b) $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,0040 M?

6J.6 Supponiamo che si contino 20 gocce a millilitro. Si formerà un precipitato se (a) 7 gocce di K_2CO_3(aq) 0,0029 M vengono aggiunte a 25,0 mL di $CaCl_2$(aq) 0,0018 M; (b) 10 gocce di Na_2CO_3(aq) 0,010 M vengono aggiunte a 10,0 mL di $AgNO_3$(aq) 0,0040 M? Ai fini del calcolo, trascurate eventuali reazioni dell'anione con l'acqua.

6J.7 In una soluzione acquosa la concentrazione di ioni magnesio, calcio e nichel(II) è 0,0010 mol·L^{-1}. (a) In quale ordine precipitano se si aggiunge KOH solido? (b) Determinate il pH al quale precipita ciascuno degli idrossidi.

6J.8 Supponete che due idrossidi, MOH e M′$(OH)_2$, presentino entrambi $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-12}$ e che inizialmente entrambi i cationi siano presenti in soluzione accompagnati da ioni nitrato, alla concentrazione di 0,0010 mol·L^{-1}. Quale idrossido precipiterà per primo e a quale pH, aggiungendo NaOH solido?

6J.9 Si desidera separare mediante precipitazione selettiva gli ioni bario da quelli magnesio. Quale anione costituirebbe l'alternativa più idonea a tal fine, il fluoruro o il carbonato? Perché?

6J.10 Si desidera separare mediante precipitazione selettiva gli ioni bario da quelli calcio. Quale anione costituirebbe l'alternativa più idonea a tal fine, il fluoruro o il carbonato? Perché?

6J.11 Durante la separazione degli ioni Pb^{2+} da quelli Cu^{2+} come iodati scarsamente solubili, quale sarà la concentrazione di ioni Pb^{2+} quando cominciano a precipitare gli ioni Cu^{2+} aggiungendo iodato di sodio a una soluzione che inizialmente sia $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,0010 M e $Cu(NO_3)_2$(aq) 0,0010 M?

6J.12 Si tenta di separare gli ioni bario dagli ioni piombo usando come precipitante il solfato. (a) Quale concentrazione di ione solfato è necessaria per precipitare $BaSO_4$ e $PbSO_4$ da una soluzione che contenga Ba^{2+}(aq) 0,010 M e Pb^{2+}(aq) 0,010 M? (b) Qual è la concentrazione di ioni bario quando ha inizio la precipitazione del solfato di piombo(II)?

6J.13 Considerate i due equilibri

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^2(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 4,0 \times 10^{-11}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2,9 \times 10^{-11}$$

(a) Scrivete l'equazione chimica dell'equilibrio complessivo e determinate la relativa costante di equilibrio. (b) Determinate la solubilità di CaF_2 a (I) pH = 7,0; (II) pH = 3,0.

6J.14 Considerate i due equilibri

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2,9 \times 10^{-11}$$

(a) Scrivete l'equazione chimica dell'equilibrio complessivo e determinate la relativa costante di equilibrio. (b) Determinate la solubilità di BaF_2 a (I) pH = 7,0; (II) pH = 5,0.

6J.15 Disponete di un flacone di un alogenuro di argento puro che potrebbe essere AgCl o AgI. Escogitate un semplice saggio chimico che permetterebbe di distinguere tra i due composti.

6J.16 Quale dei seguenti composti, eventualmente, si discioglierebbe in HNO_3(aq) 1,00 M: (a) Bi_2S_3(s); (b) FeS(s)? Giustificate la vostra risposta con i calcoli opportuni.

6J.17 Si ritiene che un campione di lega metallica contenga argento, bismuto e nichel. Spiegate come stabilireste in via qualitativa la presenza di tutti e tre i metalli.

6J.18 Lo zinco(II) forma facilmente lo ione complesso $Zn(OH)_4^{2-}$. Spiegate come si può sfruttare questo fatto per distinguere tra una soluzione di $ZnCl_2$ e una di $MgCl_2$.

CAPITOLO **6K**

La rappresentazione delle reazioni redox



Un'importante classe di reazioni chimiche coinvolge variazioni degli stati di ossidazione dei reagenti. Come è stato spiegato in *Fondamenti* K, l'ossidazione e la riduzione sono, rispettivamente, la perdita e l'acquisto di uno o più elettroni da parte di un reagente. Il processo combinato di perdita e acquisto di elettroni costituisce una «reazione redox». Le reazioni redox sono alla base di un'ampia gamma di trasformazioni chimiche, tra cui la combustione dei materiali organici e l'estrazione dei metalli dai loro minerali.

Una caratteristica distingue nettamente le reazioni redox da quelle di trasferimento protonico, tipiche di acidi e basi (Capitolo 6A). Gli elettroni sono così strettamente implicati nella formazione dei legami, che quando migrano da una specie a un'altra spesso trascinano con sé degli atomi, e persino interi gruppi di atomi. Di conseguenza, le equazioni chimiche delle reazioni redox sono spesso complicate, perché in genere contemplano variazioni nei legami tra gli atomi, oltre al trasferimento degli elettroni.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le reazioni redox costituiscono una classe importantissima di reazioni, che rivestono un ruolo chiave in chimica analitica, sintetica e biologica. Il primo passaggio nella comprensione e nell'uso delle reazioni redox è saperle esprimere in forma di «semireazioni», e saper bilanciare le loro equazioni chimiche, spesso complesse.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete già conoscere i concetti di base relativi alle reazioni redox e ai numeri di ossidazione, trattati in *Fondamenti* K.

6K.1 Le semireazioni

Una **semireazione** consiste nella parte ossidativa o in quella riduttiva di una reazione, considerata da sola. Una semireazione di ossidazione mostra l'allontanamento degli elettroni da una specie che si ossida nel corso di una reazione redox. Per esempio, se vogliamo mostrare solo l'ossidazione dello zinco nella sua reazione con gli ioni argento,

$$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

scriviamo:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Una semireazione di ossidazione è solo un modo *concettuale* di riportare il processo: di fatto gli elettroni non rimangono mai liberi. Nell'equazione di una semireazione ossidativa gli elettroni compaiono sempre alla destra della freccia, e il loro stato non è indicato, perché sono «in transito» e non possiedono stato fisico definito. Nell'insieme la specie ossidata e quella ridotta che figurano in una semireazione costituiscono una **coppia redox** (o *ossidoriduttiva*). Nell'esempio la coppia è costituita da Zn^{2+} e Zn e si denota Zn^{2+}/Zn. Una coppia redox ha la forma Ox/Rid, dove «Ox» indica la forma ossidata della specie in esame e «Rid» la sua forma ridotta.

È utile sapere che... una semireazione concettuale si distingue da una ionizzazione effettiva in quanto in quest'ultima si specifica lo stato dell'elettrone; per esempio per la ionizzazione del sodio, scriviamo $Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-(g)$.

Consideriamo ora una riduzione. Per indicare l'acquisto di elettroni da parte di una specie, scriviamo la corrispondente semireazione. Per esempio, per mostrare la riduzione degli ioni argento Ag^+ ad Ag metallico scriviamo

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

Anche questa semireazione è concettuale: gli elettroni non sono realmente liberi. Nell'equazione di una semireazione riduttiva gli elettroni compaiono sempre alla sinistra della freccia. Nell'esempio proposto la coppia redox è Ag^+/Ag.

Le semireazioni di ossidazione e di riduzione si verificano sempre in combinazione; un'ossidazione non può aver luogo senza una corrispondente riduzione.

Le semireazioni esprimono i due contributi (ossidazione e riduzione) apportati alla reazione redox complessiva.

6K.2 Il bilanciamento delle equazioni redox

Nelle reazioni redox, per convenzione si scrive H^+ al posto di H_3O^+ perché questo semplifica le equazioni e perché il trasferimento protonico non è, in questo contesto, l'oggetto principale di interesse.

Il bilanciamento dell'equazione chimica di una reazione redox può costituire un considerevole ostacolo, specie per quelle reazioni che si svolgono in soluzione acquosa, dove l'acqua può partecipare alla reazione e occorre tener conto di H_2O e di H^+ (nelle soluzioni acide) o di OH^- (nelle soluzioni basiche). In questi casi è più agevole semplificare l'equazione separandola nelle semireazioni ossidativa e riduttiva e poi bilanciare l'una e l'altra separatamente, tornando infine a sommarle per ricavare l'equazione bilanciata della reazione complessiva. Nell'eseguire l'addizione occorre uguagliare il numero degli elettroni ceduti nell'ossidazione al numero degli elettroni acquistati nella riduzione, in quanto il processo non può creare o distruggere elettroni. Il procedimento è delineato nell'inserto «In pratica…» 6K.1 e illustrato negli Esempi 6K.1 e 6K.2.

IN PRATICA… **6K.1 Come bilanciare le equazioni redox complicate**

Il fondamento concettuale

Nel bilanciare le equazioni redox consideriamo l'acquisto di elettroni (riduzione) separatamente rispetto alla loro cessione (ossidazione), esprimiamo tali processi sotto forma di semireazioni e poi bilanciamo atomi e cariche. Combinando le semireazioni facciamo sì che il numero degli elettroni liberati nell'ossidazione sia pari a quello degli elettroni acquistati nella riduzione.

Il procedimento

Il procedimento generale prevede di bilanciare separatamente le due semireazioni e poi di combinarle.

Fase 1 Identificare la specie che si ossida e quella che si riduce in base alla variazione dei rispettivi numeri di ossidazione.

Fase 2 Formulare le due equazioni scheletro (non bilanciate) per le semireazioni ossidativa e riduttiva.

Fase 3 Bilanciare tutti gli elementi che figurano nelle semireazioni eccettuati O e H.

Fase 4 (a) In soluzione acida, bilanciare O usando H_2O e, successivamente, bilanciare H usando H^+. (b) In soluzione basica, bilanciare O usando H_2O; poi bilanciare H aggiungendo H_2O al membro dell'una o dell'altra semireazione che necessita di H e aggiungendo OH^- all'altro membro. Nell'aggiungere $\ldots OH^- \ldots \rightarrow \ldots H_2O \ldots$ alla semireazione stiamo aggiungendo di fatto al secondo membro un atomo di H. Nell'aggiungere $\ldots H_2O \ldots \rightarrow \ldots OH^- \ldots$ stiamo aggiungendo un atomo di H al primo membro. Si noti come, in soluzione basica, per ogni atomo di H necessario si aggiunga una molecola di H_2O (insieme a uno ione OH^- dall'altro lato della freccia). Se necessario, semplificare le specie identiche (in genere, H_2O) che figurano a entrambi i lati della freccia.

Fase 5 Bilanciare le cariche elettriche aggiungendo elettroni al primo membro per le riduzioni e al secondo membro per le ossidazioni. Verificare che il numero di elettroni perso o acquisito in ciascuna semireazione corrisponda alla variazione del numero di ossidazione dell'elemento ossidato o ridotto in quella semireazione.

Fase 6 Se necessario, moltiplicare tutte le specie nell'una o nell'altra semireazione per fattori che assicurino l'uguaglianza del numero degli elettroni scambiati nelle due semireazioni, poi sommare le due equazioni riportando gli stati fisici delle specie coinvolte. In alcuni casi è possibile semplificare le due semireazioni prima di combinarle, cancellando le specie che compaiono a entrambi i lati della freccia.

Fase 7 Infine, semplificare l'aspetto dell'equazione cancellando le specie che compaiono a entrambi i membri e verificare che si compensino sia le cariche sia i numeri degli atomi.

Il procedimento è illustrato negli Esempi 6K.1 e 6K.2.

ESEMPIO 6K.1 **Il bilanciamento di una equazione redox in soluzione acida**

Gli ioni permanganato sono potenti agenti ossidanti usati negli stabilimenti di trattamento delle acque per rimuovere i metalli, come il ferro, e i prodotti chimici maleodoranti, come H_2S. Se si utilizzano soluzioni di permanganato, è necessario conoscerne le concentrazioni esatte. Per determinare la concentrazione delle soluzioni di MnO_4^- si impiega di solito una titolazione con acido ossalico, e bisogna quindi conoscere l'equazione redox bilanciata. In soluzione acquo-

sa acida gli ioni permanganato, MnO_4^-, ossidano l'acido ossalico, $H_2C_2O_4$. L'equazione scheletro (con l'aggiunta degli stati fisici) per la reazione è

$$MnO_4^-(aq) + H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$$

Bilanciate l'equazione ionica netta della reazione.

STRATEGIA Per bilanciare l'equazione, si procede come illustra l'inserto «In pratica…» 6K.1 nel caso delle soluzioni acide.

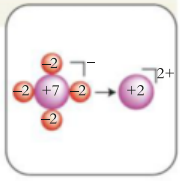
RISOLUZIONE

Semireazione di riduzione

Fase 1 Si individua la specie che si riduce.

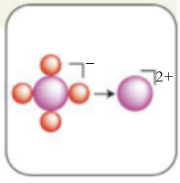
Il numero di ossidazione di Mn diminuisce da +7 a +2, quindi a ridursi è Mn in MnO_4^-.

$$\overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}}$$



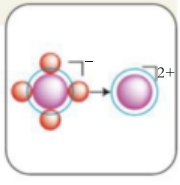
Fase 2 Si scrive l'equazione scheletro della riduzione.

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$



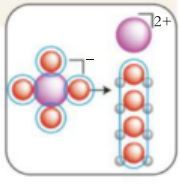
Fase 3 Si bilanciano tutti gli elementi eccetto H e O:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$



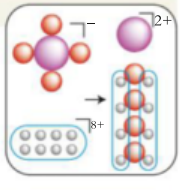
Fase 4 Si bilanciano gli atomi O aggiungendo H_2O sulla destra.

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$



Si bilanciano gli atomi H aggiungendo H^+ sulla sinistra.

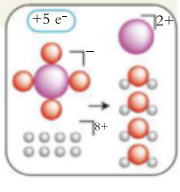
$$MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$



Fase 5 Si bilanciano le cariche aggiungendo elettroni.

A sinistra della freccia la carica netta è +7, a destra +2; bisogna aggiungere 5 elettroni a sinistra in modo da portare la carica netta da + 7 a +2.

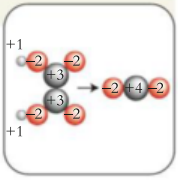
$$\overbrace{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^-}^{\text{carica netta} = +2} \longrightarrow \overbrace{Mn^{2+} + 4\,H_2O}^{\text{carica netta} = +2}$$



Si noti che il numero di elettroni trasferiti (5) corrisponde alla variazione del numero di ossidazione di Mn (da +7 a +2).

Semireazione di ossidazione

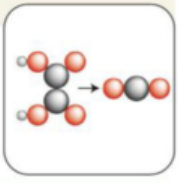
Fase 1 Si individua la specie che si ossida.



Il numero di ossidazione del carbonio aumenta da +3 a +4, quindi a ossidarsi sono gli atomi di C dell'acido ossalico.

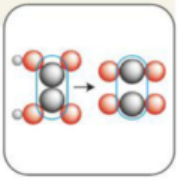
$$\overset{+3}{C_2}H_2O_4 \longrightarrow \overset{+4}{CO_2}$$

Fase 2 Si scrive l'equazione scheletro dell'ossidazione.



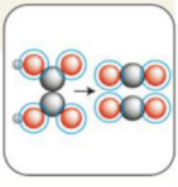
$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2$$

Fase 3 Si bilanciano tutti gli elementi eccetto H e O.



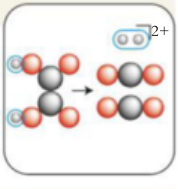
$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2$$

Fase 4 Si bilanciano gli atomi O aggiungendo H_2O (in questo caso gli atomi O sono già bilanciati):



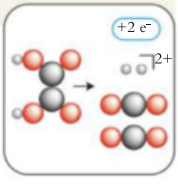
$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2$$

Si bilanciano gli atomi H aggiungendo H^+ sulla destra.



$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H^+$$

Fase 5 Si bilanciano le cariche nette aggiungendo elettroni.



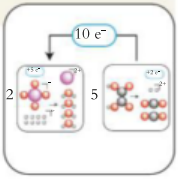
A sinistra della freccia la carica netta è 0, a destra è +2; bisogna aggiungere 2 elettroni a destra per portare la carica a 0.

$$\overbrace{H_2C_2O_4}^{\text{carica} = 0} \longrightarrow \overbrace{2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-}^{\text{carica netta} = 0}$$

Si noti che il numero di elettroni trasferiti (2) corrisponde alla variazione del numero di ossidazione da 3 a 4 sui due atomi C.

Ora si combinano le due semireazioni.

Fase 6 Per prima cosa, si bilanciano gli elettroni in ciascuna delle due semireazioni.



In una semireazione sono acquistati 5 elettroni mentre nell'altra ne vengono persi 2, quindi si moltiplica la semireazione di riduzione per 2 e la semireazione di ossidazione per 5:

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$5\ H_2C_2O_4 \longrightarrow 10\ CO_2 + 10\ H^+ + 10\ e^-$$

Si sommano le due equazioni e si cancellano i 10 elettroni da ciascun lato della freccia di reazione.

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2C_2O_4 + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 10\,H^+$$

Al primo e al secondo membro si sottraggono 10 H^+; si aggiunge la notazione relativa allo stato fisico:

$$2\,MnO_4^-(aq) + 5\,H_2C_2O_4(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 10\,CO_2(g)$$

Ora tutti gli elementi e tutte le cariche sono bilanciati.

Autoesame 6K.1A Il rame reagisce con l'acido nitrico diluito dando nitrato di rame(II) e il gas ossido nitrico, NO. Scrivete l'equazione ionica netta della reazione.

[*Risposta*: $3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$]

Autoesame 6K.1B La soluzione acidificata di permanganato di potassio reagisce con l'acido solforoso, $H_2SO_3(aq)$, formando acido solforico e ioni manganese(II). Scrivete l'equazione ionica netta bilanciata della reazione. In soluzione acquosa acida H_2SO_3 è presente sotto forma di molecole elettricamente neutre, l'acido solforico sotto forma di ioni HSO_4^-.

Esercizi correlati 6K.1-6K.4, 6K.7

ESEMPIO 6K.2 **Il bilanciamento di una equazione redox in soluzione basica**

Lavorate in un laboratorio di analisi e vi è stato richiesto di utilizzare la soluzione di permanganato preparata nell'Esempio 6K.1 per determinare la concentrazione di ioni bromuro in un campione di acque sotterranee, inviato da un'agenzia per l'ambiente. In soluzione basica i prodotti della reazione tra ioni bromuro e ioni permanganato, MnO_4^-, sono l'ossido di manganese(IV) solido, MnO_2, e gli ioni bromato, BrO_3^-. Bilanciate l'equazione ionica netta della reazione.

STRATEGIA Si segue il procedimento delineato dall'inserto «In pratica…» 6K.1 per le soluzioni basiche.

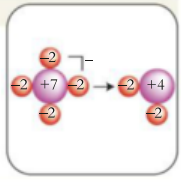
RISOLUZIONE

Semireazione di riduzione

Fase 1 Si individua la specie che si riduce.

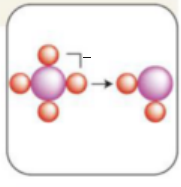
Il numero di ossidazione di Mn muta da +7, in MnO_4^-, a +4 in MnO_2, perciò a ridursi è Mn in MnO_4^-.

$$\overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$$



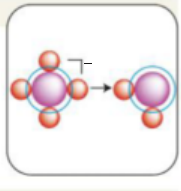
Fase 2 Si scrive l'equazione scheletro della riduzione:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$



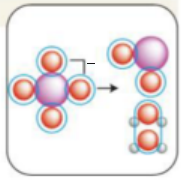
Fase 3 Gli atomi Mn sono già bilanciati.

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$



Fase 4 Si bilanciano gli atomi O aggiungendo H_2O sulla destra.

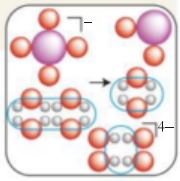
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$$



Occorrono quatto atomi H a sinistra. Si bilanciano gli atomi H aggiungendo una molecola di H_2O a sinistra e 4 ioni OH^- a destra.

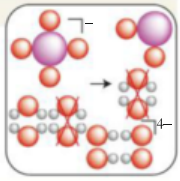
$$MnO_4^- + 4\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2\ H_2O + 4\ OH^-$$

4 atomi H netti a sinistra



Si cancellano le specie simili all'uno e all'altro membro (nella fattispecie, 2 H_2O).

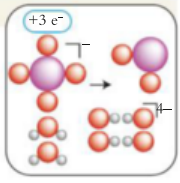
$$MnO_4^- + 2\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$



Fase 5 Si bilanciano le cariche aggiungendo elettroni.

A sinistra la carica netta è -1 e a destra -4; bisogna aggiungere 3 elettroni a sinistra per portare la carica netta da -1 a -4.

$$\overbrace{MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^-}^{\text{carica netta} = -4} \longrightarrow \overbrace{MnO_2 + 4\ OH^-}^{\text{carica netta} = -4}$$



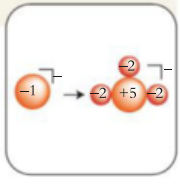
Si noti che il numero di elettroni trasferiti (3) corrisponde alla variazione del numero di ossidazione di Mn da 7 a 4.

Semireazione di ossidazione

Fase 1 Si individua la specie che si ossida.

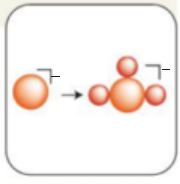
Il numero di ossidazione di Br aumenta da -1 in Br^- a $+5$ in BrO_3^-, quindi è Br^- a ossidarsi.

$$\overset{-1}{Br^-} \longrightarrow \overset{+5}{BrO_3^-}$$



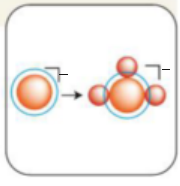
Fase 2 Si scrive l'equazione scheletro dell'ossidazione:

$$Br^- \longrightarrow BrO_3^-$$



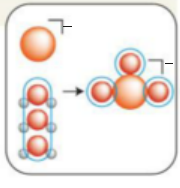
Fase 3 Gli atomi Br sono già bilanciati.

$$Br^- \longrightarrow BrO_3^-$$



Fase 4 Si bilanciano gli atomi O aggiungendo H_2O a sinistra.

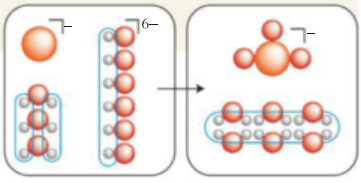
$$Br^- + 3\ H_2O \longrightarrow BrO_3^-$$



A destra sono necessari 6 atomi H. Si bilanciano gli atomi H aggiungendo 6 molecole di H_2O a destra e 6 ioni OH^- a sinistra.

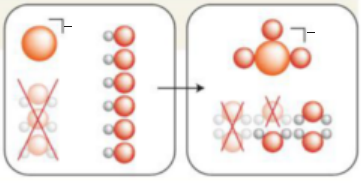
$$Br^- + 3\ H_2O + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 6\ H_2O$$

(6 atomi di H netti a destra)



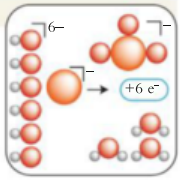
Si cancellano le specie simili sui due lati opposti della freccia di reazione (nel nostro caso, 3 H_2O).

$$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O$$



Fase 5 Si bilanciano le cariche aggiungendo elettroni.

A sinistra la carica è -7 e a destra -1; bisogna aggiungere 6 elettroni a destra per portare la carica netta da -1 a -7:



carica netta = -7 carica netta = -7

$$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^-$$

Si noti che il numero di elettroni trasferiti (6) corrisponde alla variazione nel numero di ossidazione di Br da -1 a $+5$.

Ora si combinano le due semireazioni.

Fase 6 Si uguagliano i numeri degli elettroni in ciascuna semireazione.

Poiché nelle semireazioni scritte vengono ceduti 6 elettroni e ne vengono acquistati 3, la semireazione di riduzione deve essere moltiplicata per 2 affinché i numeri degli elettroni corrispondano:

$$2\ MnO_4^- + 4\ H_2O + 6\ e^- \longrightarrow 2\ MnO_2 + 8\ OH^-$$

La semireazione di ossidazione resta inalterata:

$$Br^- + 6\ OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^-$$

Si sommano le due equazioni e si cancellano gli elettroni:

$$2\ MnO_4^- + Br^- + 6\ OH^- + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ MnO_2 + BrO_3^- + 8\ OH^- + 3\ H_2O$$

Fase 7 Si cancellano 3 H_2O e 6 OH^- su ciascun lato, e poi si aggiunge la notazione relativa allo stato fisico.

$$2\ MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

Autoesame 6K.2A Una soluzione alcalina (basica) di ioni ipoclorito reagisce con idrossido di cromo(III) solido producendo ioni cromato e ioni cloruro in soluzione. Scrivete l'equazione ionica netta della reazione.

[*Risposta*: $2\ Cr(OH)_3(s) + 4\ OH^-(aq) + 3\ ClO^-(aq) \rightarrow 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l) + 3\ Cl^-(aq)$]

Autoesame 6K.2B Se in soluzione basica acquosa gli ioni ioduro reagiscono con ioni iodato, si formano gli ioni triioduro, I_3^-. Formulate l'equazione ionica netta della reazione. (Notate che in entrambe le semireazioni si ottiene lo stesso prodotto.)

Esercizi correlati 6K.5, 6K.6, 6K.8

Per ottenere l'equazione chimica bilanciata di una reazione redox globale si addiziona l'equazione della semireazione di ossidazione a quella della semireazione di riduzione.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto in che modo si riconoscono e si scrivono le semireazioni nelle reazioni redox. Inoltre, avete imparato un procedimento per bilanciare le equazioni redox in soluzione acida e in soluzione basica.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Scrivere le ossidazioni e le riduzioni in forma di semireazioni.
- ☐ **2.** Bilanciare un'equazione redox in soluzione acida («In pratica…» 6K.1 ed Esempio 6K.1).
- ☐ **3.** Bilanciare un'equazione redox in soluzione basica («In pratica…» 6K.1 ed Esempio 6K.2).

CAPITOLO 6K Esercizi

6K.1 La seguente reazione redox viene sfruttata, in soluzione acida, nel cosiddetto alcol-test, ovvero nell'analisi dell'aria espirata per determinare il tasso alcolemico:

$$H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + C_2H_5OH(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_2H_4O(aq) + H_2O(l)$$

(a) Individuate gli elementi che subiscono ossidazione o riduzione e indicate i loro numeri di ossidazione iniziali e finali. (b) Scrivete e bilanciate la semireazione di ossidazione. (c) Scrivete e bilanciate la semireazione di riduzione. (d) Combinate le due semireazioni per ottenere l'equazione redox bilanciata.

6K.2 L'acido ortotellurico si prepara con la seguente reazione redox:

$$Te(s) + ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_6TeO_6(aq) + Cl_2(g)$$

(a) Individuate gli elementi che subiscono ossidazione o riduzione e indicate i loro numeri di ossidazione iniziali e finali. (b) Scrivete e bilanciate la semireazione di ossidazione. (c) Scrivete e bilanciate la semireazione di riduzione. (d) Combinate le due semireazioni per ottenere l'equazione redox bilanciata.

6K.3 Bilanciate ognuna delle seguenti equazioni scheletro utilizzando le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Le reazioni si svolgono tutte in ambiente acido. Identificate, volta per volta, l'ossidante e il riducente.

(a) Reazione dello ione tiosolfato con cloro gassoso:

$$Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

(b) Reazione dello ione permanganato con l'acido solforoso:

$$MnO_4^-(aq) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$$

(c) Reazione dell'acido solfidrico con il cloro:

$$H_2S(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + Cl^-(aq)$$

(d) Reazione del cloro in acqua:

$$Cl_2(g) \longrightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$$

6K.4 Bilanciate ognuna delle seguenti equazioni scheletro utilizzando le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Le reazioni si svolgono tutte in ambiente acido. Identificate, volta per volta, l'ossidante e il riducente.

(a) Reazione dello ione selenito con lo ione clorato:

$$SeO_3^{2-}(aq) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow SeO_4^{2-}(aq) + Cl_2(g)$$

(b) Formazione del propanone (acetone), usato per rimuovere lo smalto dalle unghie, a partire dall'isopropanolo (alcol della gomma) per reazione con lo ione bicromato:

$$C_3H_7OH(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_3H_6O(aq)$$

(c) Reazione dell'oro con l'acido selenico:

$$Au(s) + SeO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Au^{3+}(aq) + SeO_3^{2-}(aq)$$

(d) Preparazione dell'idruro di antimonio (stibina, SbH_3) dall'acido antimonico:

$$H_3SbO_4(aq) + Zn(s) \longrightarrow SbH_3(aq) + Zn^{2+}(aq)$$

6K.5 Bilanciate ognuna delle seguenti equazioni scheletro utilizzando le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Le reazioni si svolgono tutte in ambiente basico. Identificate, volta per volta, l'ossidante e il riducente.

(a) Reazione dell'ozono con gli ioni bromuro:

$$O_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + BrO_3^-(aq)$$

(b) Reazione del bromo con se stesso (disproporzione) in soluzione acquosa:

$$Br_2(l) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$$

(c) Formazione di ioni cromato a partire da ioni cromo(III):

$$Cr^{3+}(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

(d) Reazione del fosforo elementare a formare fosfina, PH_3, gas tossico dall'odore di pesce putrefatto:

$$P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$$

6K.6 Bilanciate ognuna delle seguenti equazioni scheletro utilizzando le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Le reazioni si svolgono tutte in ambiente basico. Identificate, volta per volta, l'ossidante e il riducente.

(a) Produzione di ioni clorito da eptossido di dicloro mediante reazione con una soluzione di perossido di idrogeno:

$$Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$$

(b) Reazione degli ioni permanganato con gli ioni solfuro:

$$MnO_4^-(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow S(s) + MnO_2(s)$$

(c) Reazione dell'idrazina con gli ioni clorato:

$$N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl^-(aq)$$

(d) Reazione di ioni piombato e ioni ipoclorito:

$$Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$$

6K.7 In soluzione acida gli ioni nitrato ossidano il composto P_4S_3 dando acido fosforico, ioni solfato e ossido nitrico, NO. Scrivete l'equazione bilanciata di ciascuna semireazione e l'equazione complessiva della reazione.

6K.8 In soluzione basica gli ioni ipoclorito ossidano l'idrogenofosfito di ferro(II), $FeHPO_3$, e i prodotti sono ioni cloruro, ioni fosfato e idrossido di ferro(III). Scrivete l'equazione bilanciata di ciascuna semireazione e l'equazione complessiva della reazione.

CAPITOLO **6L**

Le celle galvaniche

Come si bilanciano le equazioni redox complesse? → **Capitolo 6K** La rappresentazione delle reazioni redox

In che modo le reazioni sono impiegate per produrre elettricità? → **Capitolo 6L** Le celle galvaniche

Come si riportano i potenziali di cella?? → **Capitolo 6M** I potenziali standard

La natura dell'elettricità era ignota fino alla fine del diciottesimo secolo, quando lo scienziato italiano Luigi Galvani scoprì che i muscoli di animali morti, in particolare rane, toccati con bacchette conduttrici di cariche elettriche, si contraevano. Egli pensò che l'elettricità fosse generata dagli stessi muscoli. Tuttavia, alla fine di quel secolo un altro italiano, Alessandro Volta, suggerì che l'elettricità derivasse dal fatto che, quando toccati con le bacchette, i muscoli venivano a trovarsi tra due metalli differenti. Egli provò che l'elettricità deriva dai metalli, costruendo una torre di dischi alternati di differenti metalli in strati separati da strisce di carta imbevute di una soluzione di cloruro di sodio (**Figura 6L.1**). Questo dispositivo, noto come «pila di Volta», fu il primo dispositivo per la produzione di corrente elettrica, una semplice batteria.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'elettrochimica è una parte cruciale di molta della tecnologia attuale; per esempio, è coinvolta nei sistemi di alimentazione elettrica per i dispositivi portatili e per i veicoli. Inoltre, è alla base delle tecniche analitiche e delle procedure per la misurazione delle proprietà termodinamiche.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete conoscere le reazioni redox (*Fondamenti* K) e dovete sapere come bilanciarne le equazioni (Capitolo 6K). Il collegamento fondamentale tra elettrochimica e termodinamica è dato dall'energia libera di Gibbs e dalla sua correlazione con il massimo lavoro non espansivo che una reazione può compiere (Capitolo 4J).

6L.1 La struttura delle celle galvaniche

Una **cella elettrochimica** è un dispositivo nel quale una corrente elettrica – vale a dire un flusso di elettroni lungo un circuito – viene prodotta da una reazione chimica spontanea oppure utilizzata per provocare una reazione non spontanea. Una **cella galvanica** è una cella elettrochimica che sfrutta una reazione chimica spontanea per generare corrente elettrica. Tecnicamente una **batteria** è un insieme di celle galvaniche collegate in serie, per cui il voltaggio che essa produce (la capacità di sospingere la corrente elettrica lungo il circuito) coincide con la somma dei voltaggi delle singole celle costituenti.

Per capire in che modo una reazione spontanea possa essere usata per generare corrente elettrica, consideriamo la reazione redox tra lo zinco metallico e gli ioni rame(II):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (\mathbf{A})$$

Se introduciamo un pezzo di zinco metallico in una soluzione acquosa di solfato di rame(II), vediamo uno strato di rame metallico cominciare a depositarsi sulla superficie dello zinco (come è mostrato nella Figura K.5 di *Fondamenti* K). Se fossimo in grado di osservare la reazione a livello atomico vedremmo che, mentre si svolge la reazione, si trasferiscono elettroni dagli atomi Zn agli ioni Cu^{2+} vicini, presenti nella soluzione. Questi elettroni riducono gli ioni Cu^{2+} ad atomi Cu, che aderiscono alla superficie dello zinco oppure si depositano in fondo al becher sotto forma di polvere. Lentamente il pezzo di zinco scompare e la soluzione perde il suo colore blu, a mano a mano che gli atomi Zn cedono elettroni e si trasformano in ioni Zn^{2+} incolori, che si disperdono nella soluzione, sostituendo gli ioni Cu^{2+} di colore blu.

Ora supponiamo di separare i reagenti, mettendo però a loro disposizione un percorso agibile da parte degli elettroni per passare dallo zinco metallico agli

> Le celle galvaniche sono dette anche *celle voltaiche*.

> Il termine formale per «voltaggio» è «differenza di potenziale», che si esprime in volt. 1 V = 1 J · C^{-1} (vedi Paragrafo 6L.2).

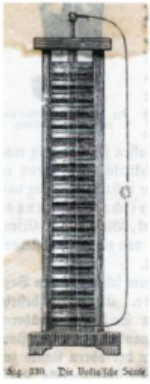


Figura 6L.1 Volta utilizzò questa pila costituita da dischi di due metalli diversi alternati e separati da un foglio di carta imbevuto di acqua salata per generare corrente elettrica. (© Bettmann/CORBIS)

O Il termine «elettrolita» è stato introdotto per la prima volta in *Fondamenti* I, per indicare il soluto. Nella trattazione delle celle elettrochimiche, questa parola è usata comunemente per indicare un mezzo che conduce tramite ioni, che può essere liquido o solido.

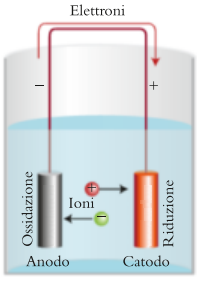
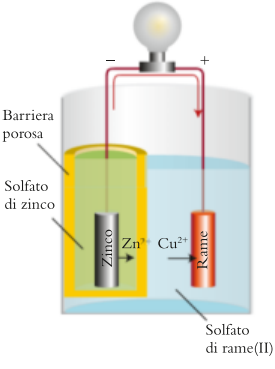


Figura 6L.2 Nella cella elettrochimica la reazione si svolge in due regioni separate. L'ossidazione ha luogo a un elettrodo (l'anodo), e gli elettroni liberati viaggiano lungo il circuito esterno fino all'altro elettrodo, il catodo, dove causano la riduzione. Il circuito viene completato («chiuso») dagli ioni, i quali trasportano la corrente elettrica attraverso la soluzione.
Animazione 6L.2

O Una ricerca analoga di fonti affidabili di energia continua anche oggi, ma ora lo scopo è alimentare i nostri dispositivi mobili.



ioni rame(II). A mano a mano che la reazione procede, gli elettroni passano dalla specie che si ossida a quella che si riduce. È quel che succede quando la reazione si svolge in una cella galvanica. Questa è costituita da due **elettrodi**, ovvero due conduttori metallici in contatto con (ma separati da) un **elettrolita**, cioè un mezzo che conduce tramite ioni, che occupa la cella. Di regola l'elettrolita è costituito dalla soluzione acquosa di un composto ionico. L'ossidazione si svolge a uno degli elettrodi, dove la specie che si ossida cede elettroni al conduttore metallico e poi al circuito esterno. La riduzione si svolge all'altro elettrodo, nel quale la specie che si riduce riceve gli elettroni dal conduttore metallico connesso al circuito esterno (**Figura 6L.2**). Si può immaginare che la reazione chimica, nell'insieme, spinga gli elettroni su un elettrodo, prelevandoli dal processo di ossidazione che si svolge lì, e li sottragga all'altro elettrodo, dalla reazione di riduzione che vi si svolge. Questo processo mette in moto un flusso di elettroni lungo il circuito esterno che collega i due elettrodi, e la corrente corrispondente può essere utilizzata per compiere lavoro elettrico.

L'elettrodo al quale ha luogo l'ossidazione si chiama **anodo**; quello al quale ha luogo la riduzione si dice **catodo**. Gli elettroni si liberano all'anodo in virtù della semireazione di ossidazione, viaggiano lungo il circuito esterno e rientrano nella cella attraverso il catodo, dove servono a compiere la semireazione di riduzione. Le celle galvaniche in commercio mostrano sul catodo il segno + e sull'anodo il segno −. Il segno + indica l'elettrodo in cui gli elettroni entrano nella cella e «si sommano» a essa, mentre il segno − indica l'elettrodo in cui gli elettroni lasciano la cella, cioè «si sottraggono».

La *cella Daniell* è uno dei primi esempi di cella galvanica che sfrutta l'ossidazione del rame a opera degli ioni di zinco, come nella reazione A. La inventò nel 1836 il chimico britannico John Daniell, nel momento in cui lo sviluppo della telegrafia generò il bisogno urgente di sorgenti di corrente elettrica affidabili e costanti, ma anche a basso costo. Daniell predispose il dispositivo illustrato nella **Figura 6L.3**, nel quale i due reagenti sono separati: lo zinco metallico è immerso in una soluzione di solfato di zinco e l'elettrodo di rame in una soluzione di solfato di rame(II). Affinché possano viaggiare dagli atomi di zinco agli ioni Cu^{2+} e fare svolgere la reazione spontanea, gli elettroni devono passare dallo zinco metallico, attraversare il filamento che funge da circuito esterno e poi l'elettrodo di rame immerso nella soluzione di rame(II). Gli ioni Cu^{2+} si trasformano in atomi al catodo nella semireazione di riduzione $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$. Contemporaneamente, gli atomi di zinco si trasformano in ioni Zn^{2+} all'anodo nella semireazione di ossidazione $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$. Quando gli ioni Cu^{2+} si riducono, la soluzione catodica si carica negativamente mentre la soluzione anodica inizia a sviluppare una carica positiva man mano che gli ioni Zn^{2+} entrano in soluzione. Per evitare questo accumulo di carica, che arresterebbe rapidamente il flusso degli elettroni, le due soluzioni sono in contatto attraverso una parete porosa: gli ioni presenti nell'elettrolita passano da un compartimento all'altro e completano, cioè chiudono, il circuito elettrico.

Gli elettrodi della cella Daniell sono costituiti dagli stessi metalli che partecipano alla reazione, ma non tutte le reazioni elettrodiche comprendono un conduttore solido come reagente o come prodotto. Per esempio, per impiegare la reazione $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ su un elettrodo è necessario contare su un conduttore metallico chimicamente inerte, come un metallo non reattivo o la grafite, capace di trasportare gli elettroni fuori del compartimento elettrodico. Abitualmente si adopera a questo scopo il platino: si fa gorgogliare l'idrogeno gassoso sul metallo immerso in una soluzione contenente ioni idrogeno, e il dispositivo è detto *elettrodo a idrogeno*. L'intero compartimento comprendente il conduttore metallico e la soluzione elettrolitica è comunemente detto «elettrodo» o più formalmente **semicella**.

In una cella galvanica, una reazione chimica spontanea invia elettroni alla cella tramite il catodo, sito della riduzione, e li sottrae all'anodo, sito dell'ossidazione.

Figura 6L.3 La cella Daniell è costituita da elettrodi di zinco e di rame immersi rispettivamente in soluzioni di solfato di zinco e di solfato di rame(II). Le due soluzioni sono in contatto tramite una barriera porosa, che permette il passaggio degli ioni per chiudere il circuito.

6L.2 Il potenziale di cella e l'energia libera di reazione

Una reazione avente una elevata attitudine a sospingere gli elettroni lungo un circuito genera un'elevata differenza di potenziale (in gergo, un «elevato voltaggio»). Al contrario, una reazione caratterizzata da una scarsa attitudine a sospingere elettroni genera una piccola differenza di potenziale («basso voltaggio»). Una batteria esaurita è una cella la cui reazione si trova all'equilibrio; la cella ha perduto la propria capacità di sospingere gli elettroni e presenta una differenza di potenziale nulla. L'unità di misura SI del potenziale della carica elettrica è il **coulomb**. Un coulomb è definito come la grandezza della carica che viene trasportata da una corrente di un ampere (1 A) che fluisca per un secondo: 1 C = 1 A·s. L'unità SI del potenziale (e della differenza di potenziale) è il **volt** (V), definito in modo che la carica di un coulomb (1 C) accelerata attraverso una differenza di potenziale di un volt (1 V) liberi un joule (1 J) di energia: 1 C·V = 1 J.

Per esprimere in termini quantitativi la capacità di una cella di generare una differenza di potenziale, è utile osservare due aspetti. Primo, il potenziale di cella è analogo a quello gravitazionale. Il massimo lavoro eseguibile da un grave in caduta è uguale al prodotto della massa per la differenza di potenziale gravitazionale. Allo stesso modo il massimo lavoro eseguibile da un elettrone è uguale al prodotto della sua carica per la differenza di potenziale elettrico tra il punto di arrivo e quello di partenza. Quindi, calcolando il lavoro elettrico che può essere fatto da un elettrone quando si sposta tra gli elettrodi dovrebbe essere possibile dedurre la differenza di potenziale tra essi. Secondo, il lavoro elettrico è un tipo di lavoro non di espansione poiché scaturisce dal movimento di elettroni e non dal cambiamento di volume del sistema. Nel Capitolo 4J abbiamo stabilito che, a temperatura e pressione costanti, il lavoro massimo non espansivo ottenibile da un sistema è uguale alla variazione di energia libera. Quindi, dovrebbe essere possibile stabilire una relazione che leghi la differenza di potenziale dovuta a una reazione (una proprietà elettrica) all'energia libera di reazione (una proprietà termodinamica).

COME SI FA?

Nel Capitolo 4J si è visto che l'energia libera di reazione è il lavoro massimo non espansivo che una reazione può compiere a pressione e a temperatura costanti:

$$\Delta G = w_{e,max}$$

Il lavoro effettuato dal trasferimento di una quantità n di elettroni (in moli) sotto una differenza di potenziale $\Delta\mathcal{V}$ è uguale al prodotto della loro carica totale per la differenza di potenziale (vedi Tabella 4A.1). La carica dell'elettrone è $-e$; quella di una mole di elettroni $-eN_A$, dove N_A è la costante di Avogadro. Perciò, la carica totale sarà $-neN_A$ e il lavoro effettuato sarà

$$w_e = \text{carica totale} \times \text{differenza di potenziale} = (-neN_A) \times \Delta\mathcal{V}$$

(Il pedice «max» in w_e verrà tra poco ripristinato, non appena le condizioni in cui si misura $\Delta\mathcal{V}$ saranno state specificate con maggiore precisione.) Questa espressione viene, di norma, scritta in funzione della **costante di Faraday**, F, la quantità di carica per mole di elettroni (il prodotto della carica elementare e per la costante di Avogadro, N_A):

$$F = eN_A = (1{,}602176\ldots \times 10^{-19}\ \text{C}) \times \{6{,}022141\ldots \times 10^{23}(\text{mol e}^-)^{-1}\}$$
$$= 9{,}648533\ldots \times 10^4\ \text{C}\cdot(\text{mol e}^-)^{-1}$$

Di norma la costante di Faraday si abbrevia $F = 9{,}6485 \times 10^4\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ (o $96{,}485\ \text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$) per cui l'espressione precedente del lavoro si può riformulare in:

$$w_e = -nF\Delta\mathcal{V}$$

dove n è la quantità di elettroni che vengono trasferiti. Ora ripristiniamo il pedice «max». Se la cella funziona *reversibilmente* (come spiegato nel Capitolo 4A, in un processo reversibile la forza che viene prodotta, nel sistema, è bilanciata

da una forza uguale e contraria), produce una differenza di potenziale $\Delta\mathcal{V}_{rev}$ e la quantità massima di lavoro $w_{e,max}$. In questo caso, pertanto, w_e può essere identificato con $w_{e,max}$ e quindi con ΔG. Allora,

$$\Delta G = -nF\Delta\mathcal{V}_{rev}$$

Il potenziale di cella viene ancora denominato, molto spesso, *forza elettromotrice* (fem) della cella; tuttavia, poiché non si tratta veramente di una forza, questo termine sta diventando obsoleto.

Il **potenziale di cella**, E_{cell} è la differenza di potenziale associata a una cella galvanica che lavori reversibilmente. Avendo identificato E_{cell} con $\Delta\mathcal{V}_{rev}$ nell'espressione appena ricavata, ne consegue che

$$\Delta G = -nFE_{cell} \qquad \textbf{(1a)}$$

Una cella lavora reversibilmente quando la sua capacità di spingere elettroni è bilanciata da un generatore esterno di differenza di potenziale. In pratica, ciò significa che usare un voltmetro con una resistenza così elevata che la differenza di potenziale viene misurata senza che vi sia il passaggio di alcuna corrente. Una *cella funzionante*, che produce corrente, come quella di un lettore MP3, produrrà una differenza di potenziale minore di quella prevista dall'Equazione 1a.

L'Equazione 1a stabilisce una relazione tra le informazioni termodinamiche presenti nei Focus 4 e 5 e quelle di tipo elettrochimico che stiamo sviluppando in questo Focus. L'unità di misura di ΔG è il joule o (chilojoule), con un valore che dipende non solo da E ma anche dalla quantità n (in moli) di elettroni trasferiti nel corso della reazione. Quindi, per la reazione A, $n = 2$ mol. Come abbiamo visto per la relazione che lega l'energia libera e la costante di equilibrio (Capitolo 5F), talvolta bisogna utilizzare tale relazione in forma «molare», interpretando n_r come un numero puro (quindi, per la reazione A, $n_r = 2$):

$$\Delta G_r = -n_r FE_{cell} \qquad \textbf{(1b)}$$

Il pedice «r» segnala che stiamo adottando la convenzione molare (Capitolo 5G).

In questo caso, l'unità di misura di ΔG_r è joule (o chilojoule) per mole.

Entrambe le forme dell'Equazione 1 mostrano che la differenza di potenziale prodotta in una cella galvanica che funzioni reversibilmente, E_{cell}, fornisce un criterio sperimentale per la spontaneità della reazione che avviene al suo interno: se la differenza di potenziale è positiva, allora l'energia libera di reazione corrispondente alla composizione della cella in quell'istante (per esempio, la composizione definita dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti nell'elettrolita) sarà negativa e la reazione di cella avrà una tendenza spontanea a formare i prodotti. Se la differenza di potenziale è negativa, sarà spontanea la reazione di cella *inversa*, e la reazione di cella tenderà spontaneamente a formare reagenti.

ESEMPIO 6L.1 Il calcolo dell'energia libera di reazione

State prendendo parte a una gara tra ingegneri, nella quale le batterie commerciali sono vietate. Potreste decidere di impiegare una cella Daniell per alimentare un modello di auto elettrica. Dovete allora conoscere il potenziale della cella corrispondente alle concentrazioni di reagenti che intendete usare. La differenza di potenziale generata da una cella Daniell in cui si impiegano soluzioni di ioni zinco 1,00 mol·L^{-1} e di ioni rame 0,01 mol·L^{-1}, è +1,04 V. Qual è l'energia libera di reazione in tali condizioni?

PREVISIONE Poiché la cella genera un potenziale elettrico positivo, la reazione è spontanea nelle condizioni sperimentali indicate, per cui ci si dovrebbe attendere un'energia libera di reazione negativa.

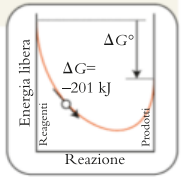
STRATEGIA Si può applicare l'Equazione 1 per determinare l'energia libera di reazione per la reazione A dal potenziale di cella. Identificate il valore di n dall'equazione bilanciata. In casi più complessi, potrebbe essere necessario far riferimento alle due semireazioni combinate.

RISOLUZIONE

Dalla reazione A, si ha $n = 2$ mol. Quindi, da $\Delta G = -nFE_{cell}$

$$\Delta G = -(2\text{ mol}) \times (9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·mol}^{-1}) \times (1{,}04\text{ V})$$

$$= -2{,}01 \times 10^5\ \overbrace{\text{C·V}}^{\text{J}} = -201\text{ kJ}$$



CONCLUSIONE Poiché l'energia libera della reazione A in tali condizioni è −201 kJ, *per questa composizione della cella* la reazione è spontanea nella direzione diretta, come previsto.

Autoesame 6L.1A La reazione che si svolge in una cella al nicad (nichel-cadmio) è $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$, e per la pila completamente carica il potenziale di cella è +1,25 V. Qual è l'energia libera di reazione? [*Risposta*: −241 kJ]

Autoesame 6L.1B La reazione che si svolge nella cella ad argento, adoperata in alcune macchine fotografiche o in alcuni orologi da polso, è $Ag_2O(s) + Zn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + ZnO(s)$, e per una pila nuova il potenziale di cella è +1,6 V. Qual è l'energia libera di reazione?

Esercizi correlati 6L.1, 6L.2

Il **potenziale di cella standard**, $E_{cell}°$, è definito dalla relazione

$$\Delta G° = -nFE_{cell}° \qquad (2)$$

dove $\Delta G°$, l'energia libera standard di reazione (Capitolo 4J) è definita come la differenza tra le energie libere molari dei prodotti e dei reagenti, tutti presi nel loro stato standard. Come già visto nel Capitolo 4J, ricordiamo che le condizioni standard sono le seguenti:

- tutti i gas sono alla pressione di 1 bar
- tutti i soluti che partecipano alle reazioni hanno concentrazione 1 mol · L^{-1}
- tutti i liquidi e i solidi sono puri.

Più precisamente, tutti i soluti dovrebbero avere attività unitaria, e non concentrazione molare unitaria. Le attività differiscono apprezzabilmente dalle molarità nelle soluzioni elettrolitiche perché gli ioni interagiscono anche a grandi distanze. Tuttavia, qui trascureremo questa complicazione. In alcuni casi è possibile costruire una cella che genera il suo potenziale standard. Una cella Daniell in cui la semicella del rame contiene $CuSO_4(aq)$ 1 M e un elettrodo di rame puro e la semicella dello zinco contiene $ZnSO_4(aq)$ 1 M e un elettrodo di zinco puro genera il suo potenziale standard. Tuttavia, nella maggior parte dei casi una cella in cui i reagenti e i prodotti siano così nettamente separati non può essere costruita e quindi, in generale, è meglio pensare a $E_{cell}°$ come al valore di $\Delta G°$ espresso come differenza di potenziale in volt dall'Equazione 2, nella forma $E_{cell}° = -\Delta G°/nF$.

È importante comprendere la differenza tra $\Delta G°$ e ΔG (e quindi tra $E_{cell}°$ e E_{cell}). La prima è la differenza dei valori di energia libera (opportunamente pesati in relazione ai coefficienti stechiometrici) tra i prodotti isolati e i reagenti *nei loro stati standard*. La seconda è la differenza (anche in questo caso opportunamente pesata) tra le energie libere dei prodotti e dei reagenti che essi possiedono in uno stadio intermedio della reazione, quando sono circondati da molecole che riflettono la composizione della miscela di reazione in quel momento. Quindi, mentre $\Delta G°$ ha un valore fisso, caratteristico della reazione, ΔG varia a mano a mano che la reazione procede. Analogamente, $E_{cell}°$ ha un valore fisso caratteristico di una data reazione, mentre E_{cell} cambia al procedere della reazione stessa.

Quando l'equazione chimica di una reazione viene moltiplicata per un fattore numerico, ΔG (e $\Delta G°$) aumenta in base a tale fattore, mentre E_{cell} (e $E_{cell}°$) è lo stesso a prescindere dal modo in cui si scrive la reazione. Per renderci conto del perché, osserviamo che quando tutti i coefficienti stechiometrici vengono moltiplicati per 2, il valore di ΔG raddoppia. Tuttavia, moltiplicando tutti i coefficienti per 2 si raddoppia anche il valore di n, e quindi $E_{cell} = -\Delta G/nF$ resta invariato. In altre parole, anche se l'energia libera di reazione e il suo valore standard cambiano quando si moltiplica l'equazione chimica per un certo fattore, E_{cell} e il suo valore standard $E_{cell}°$ non si modificano:

	$\Delta G°$	$E_{cell}°$
$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$	−212 kJ	+1,10 V
$2\ Zn(s) + 2\ Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Zn^{2+}(aq) + 2\ Cu(s)$	−424 kJ	+1,10 V

Una conseguenza pratica di questa conclusione è che il potenziale di cella è indipendente dalle dimensioni della cella stessa. Per ottenere un potenziale più elevato di quello previsto dall'Equazione 1 si deve ricorrere a una batteria, collegando in serie più celle: il potenziale sarà allora la somma dei potenziali delle singole celle (per qualche esempio si veda l'Interludio al termine di questo Focus).

Il potenziale di cella e l'energia libera di reazione sono correlate dall'Equazione 1 ($\Delta G = -nFE_{cell}$) e i rispettivi valori standard dall'Equazione 2 ($\Delta G° = -nFE_{cell}°$). La grandezza del potenziale di cella è indipendente da come si scrive l'equazione chimica.

6L.3 La notazione delle celle

Per specificare la struttura dei compartimenti elettrodici di una cella galvanica i chimici si servono di una speciale notazione. I due elettrodi della cella Daniell, per esempio, si denotano $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$ e $Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$. Il segmento verticale rappresenta l'interfaccia tra fasi, nella fattispecie metallo solido e ioni in soluzione nell'ordine reagente|prodotto.

La struttura della cella si riporta mediante un **diagramma di cella** simbolico, applicando le convenzioni IUPAC, accettate dai chimici di tutto il mondo. Il diagramma della cella Daniell, per esempio, è

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)|Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

In questo dispositivo le soluzioni di solfato di zinco e di solfato di rame(II) si incontrano dentro la barriera porosa chiudendo il circuito. Tuttavia, quando ioni diversi si mescolano, il voltaggio della cella può venirne alterato. Al fine di impedire che le soluzioni si mescolino si ricorre, per collegare i due compartimenti elettrodici e chiudere il circuito elettrico, al cosiddetto «ponte salino». Di norma il **ponte salino** è costituito da un gel, condensato in un tubo a U che contiene la soluzione concentrata di un sale (Figura 6L.4). Il ponte lascia fluire gli ioni e chiude il circuito elettrico, ma gli ioni che lo costituiscono sono scelti in modo da non influire sulla reazione di cella (spesso si fa uso di KCl). Nel diagramma di cella il ponte salino è rappresentato da un doppio segmento verticale (||), per cui l'assetto illustrato nella Figura 6L.4 si denota

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

Riflessione Ci sono dei sali che non usereste mai in un ponte salino per questa cella?

Il componente metallico inerte di un elettrodo si indica nel diagramma di cella all'estremità. Per esempio, l'elettrodo a idrogeno costruito intorno al platino si denota $H^+(aq)|H_2(g)|Pt(s)$ quando coincide con l'elettrodo a destra del diagramma, mentre si denota $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$ quando coincide con l'elettrodo a sinistra. Un elettrodo costituito da un filo di platino immerso in una soluzione di ioni Fe(II) e Fe(III) si denota $Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$ oppure $Pt(s)|Fe^{2+}(aq),Fe^{3+}(aq)$. In questo caso le specie ossidata e ridotta si trovano entrambe nella stessa fase, quindi le si separa con la virgola anziché con un segmento verticale. Le coppie degli ioni in soluzione si scrivono normalmente nell'ordine Ox,Rid.

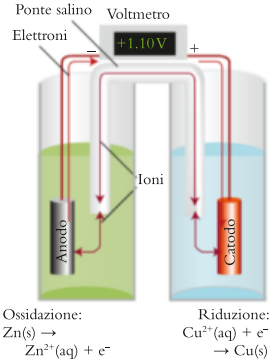


Figura 6L.4 In una cella galvanica, gli elettroni, liberati all'anodo (–) per effetto dell'ossidazione, viaggiano lungo la porzione esterna del circuito e rientrano al catodo (+) dove sono coinvolti nella riduzione. All'interno della cella il circuito si completa grazie alla migrazione degli ioni attraverso il ponte salino. Quando si misura il potenziale di cella, non vi è passaggio di corrente: il voltmetro misura la tendenza degli elettroni a fluire da un elettrodo all'altro.

Quando è importante evidenziare la disposizione spaziale di un elettrodo, l'ordine di scrittura può riflettere tale disposizione, come nel caso di $Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$.

Autoesame 6L.2A Scrivete il diagramma di una cella che presenta un elettrodo a idrogeno a sinistra e uno a ferro(III)/ferro(II) a destra. I due compartimenti elettrodici sono collegati da un ponte salino e per ogni elettrodo si impiega il platino come conduttore.

[*Risposta*: $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$]

Autoesame 6L.2B Scrivete il diagramma di una cella che presenta a sinistra un elettrodo costituito da un filo di manganese immerso in una soluzione di ioni manganese(II), poi un ponte salino e infine, a destra, un elettrodo a rame(II)/rame(I) con filo di platino.



Figura 6L.5 Il potenziale di cella si misura con il voltmetro elettronico, dispositivo costruito in modo da sottrarre una corrente del tutto trascurabile, così che la composizione della cella non si modifichi nel corso della misura. Il display mostra un valore positivo quando si collega il terminale + del voltmetro con il catodo della cella galvanica, che è anch'esso un terminale +. All'interno della cella il circuito si completa tramite il ponte salino. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

VideoLab 6L.5

Come già evidenziato, il potenziale di cella si misura con un voltmetro elettronico (**Figura 6L.5**) e il catodo (l'elettrodo di riduzione) si riconosce accertando quale terminale sia positivo. Se il catodo è l'elettrodo che abbiamo descritto alla destra del diagramma di cella, allora la convenzione vuole che il potenziale della cella sia riportato come positivo, come in

$$\overset{\text{Anodo}(-)}{\text{Zn(s)}}\,|\,\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}\,\|\,\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}\,|\,\overset{\text{Catodo}(+)}{\text{Cu(s)}} \qquad \overset{\text{elettroni, } e^-}{\longrightarrow}$$

$E_{\text{cell}} = +1$ V, per una data composizione

In questo caso, si può immaginare che gli elettroni viaggino lungo il circuito esterno dalla sinistra della cella così come è descritta (l'anodo) alla destra (catodo). Se, invece, si constata che il catodo è l'elettrodo disposto a sinistra del diagramma di cella, allora il potenziale di cella andrà riportato con il segno meno, come in

$$\overset{\text{Catodo}(+)}{\text{Cu(s)}}\,|\,\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}\,\|\,\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}\,|\,\overset{\text{Anodo}(-)}{\text{Zn(s)}} \qquad \overset{\text{elettroni, } e^-}{\longleftarrow}$$

$E_{\text{cell}} = -1$ V per una data composizione

Per riassumere, il segno del potenziale di cella riportato insieme con il diagramma di cella riproduce quello dell'elettrodo che nel diagramma figura a destra:

- un potenziale di cella positivo indica che nel diagramma di cella l'elettrodo di destra funge da catodo (il sito di riduzione, in cui gli elettroni entrano nella cella e «si sommano» a essa);
- un potenziale di cella negativo indica che nel diagramma di cella l'elettrodo di destra funge da anodo (il sito di ossidazione, in cui gli elettroni lasciano la cella).

Ogni diagramma di cella corrisponde a un particolare verso di svolgimento (e quindi di scrittura) della corrispondente reazione di cella. *Al solo scopo di formulare la reazione di cella corrispondente a un dato diagramma di cella*, supponiamo che l'elettrodo destro del diagramma sia il sito della riduzione (il catodo) e quello sinistro il sito dell'ossidazione (l'anodo), e scriviamo le semireazioni corrispondenti, rispettivamente una riduzione e un'ossidazione. Quindi, le semireazioni per la cella scritta in forma

$$\text{Zn(s)}\,|\,\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}\,\|\,\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}\,|\,\text{Cu(s)}$$

e a una particolare composizione avremo:

Sinistra (S)	Destra (D)
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + 2\,e^-$ (ossidazione)	$\text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$ (riduzione)
Reazione complessiva (D + S): $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + \text{Cu(s)}$	$E_{\text{cell}} = +1\text{V}$

Dato che $E_{\text{cell}} > 0$ e, perciò, $\Delta G < 0$, la reazione di cella com'è stata formulata è spontanea per le concentrazioni ioniche prescelte. Se invece il diagramma di cella è scritto nella forma

$$\text{Cu(s)}\,|\,\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}\,\|\,\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}\,|\,\text{Zn(s)}$$

In passato il potenziale di cella si misurava con un dispositivo detto potenziometro, ma i dispositivi elettronici sono più affidabili e si interpretano più agevolmente.

con la stessa composizione del caso procedente, avremmo scritto

Sinistra (S)	Destra (D)
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$
(ossidazione)	(riduzione)

Reazione complessiva (S + D): $Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$ $E_{cell} = -1\ V$

Essendo $E_{cell} < 0$ e, di conseguenza, $\Delta G > 0$, sarebbe spontanea per le concentrazioni ioniche prescelte la reazione di cella *inversa* rispetto a quella scritta.

Il procedimento generale per formulare l'equazione chimica della reazione corrispondente a un dato diagramma di cella è descritto nell'inserto «In pratica…» 6L.1.

IN PRATICA… **6L.1 Come formulare la reazione di cella corrispondente a un certo diagramma di cella**

Il fondamento concettuale

Il diagramma di cella corrisponde a una specifica reazione di cella per la quale l'elettrodo a destra nel diagramma è trattato come sito della riduzione e quello a sinistra come sito dell'ossidazione. In questo caso il segno del potenziale di cella ci dice se la reazione di cella risultante è spontanea nel verso adottato ($E_{cell} > 0$) o se, invece, è spontanea la reazione inversa ($E_{cell} < 0$).

Il procedimento

Fase 1 Si scrive l'equazione dell'elettrodo che nel diagramma di cella figura a destra come una semireazione di riduzione.

Fase 2 Si scrive l'equazione dell'elettrodo che nel diagramma di cella figura a sinistra come una semireazione di ossidazione (ricordate: **S**inistra come o**SS**idazione).

Fase 3 Si moltiplicano una o tutte e due le equazioni per un fattore se ciò è necessario per uguagliare i numeri di elettroni nelle semireazioni, e infine si sommano le due equazioni.

Se il potenziale di cella è positivo, la reazione sarà spontanea così come è stata scritta. Se il potenziale di cella è negativo sarà spontanea la reazione inversa.

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6L.2.

ESEMPIO 6L.2 **Scrivere la reazione di cella**

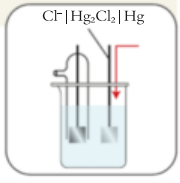
La concentrazione in soluzione acquosa del mercurio, un metallo pesante inquinante e tossico, dipende in parte dalle proprietà ossidoriduttive dei suoi composti. Studiando le proprietà del mercurio, dovete costruire una cella elettrochimica e scrivere l'equazione chimica per la reazione di cella. Scrivete la reazione della cella $Pt(s)|H_2(g)|HCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$.

STRATEGIA Si segue il procedimento esposto nell'inserto «In pratica…» 6L.1.

RISOLUZIONE

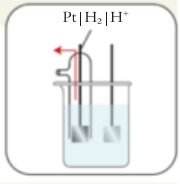
Fase 1 Si formula l'equazione relativa alla riduzione (elettrodo a destra):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq)$$



Fase 2 Si formula l'equazione relativa alla ossidazione (elettrodo a sinistra):

$$\tfrac{1}{2}\ H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + e^-$$

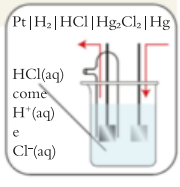


Fase 3 Si bilanciano gli elettroni moltiplicando per 2 la semireazione di ossidazione:

$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$$

Si sommano le due semireazioni:

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq) + 2\ H^+(aq)$$



Se le concentrazioni nella cella così come qui è stata descritta sono tali per cui il potenziale di cella risulta positivo (vale a dire risulta positivo l'elettrodo a mercurio/cloruro di mercurio(I)), allora gli ioni mercurio(I) si riducono e la reazione è spontanea nella forma descritta; se le concentrazioni sono tali per cui il potenziale di cella risulta negativo (cioè se si trova che è positivo l'elettrodo a idrogeno), sarà spontanea la reazione inversa rispetto a quella dedotta.

Autoesame 6L.3A (a) Formulate l'equazione chimica della reazione che corrisponde alla cella $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Co^{3+}(aq),Co^{2+}(aq)|Pt(s)$. (b) Posto che il potenziale di cella risulti positivo, la reazione sarà o no spontanea così com'è stata scritta?

[*Risposta*: (a) $H_2(g) + 2\ Co^{3+}(aq) \longrightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ Co^{2+}(aq)$; (b) sì]

Autoesame 6L.3B (a) Formulate l'equazione chimica della reazione che corrisponde alla cella $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)||Hg_2(NO_3)_2(aq)|Hg(l)$. (b) Posto che il potenziale di cella risulti positivo, la reazione sarà spontanea o no così com'è stata scritta?

Esercizi correlati 6L.3-6L.8

Un'ultima osservazione potrebbe sembrare sorprendente, a prima vista: la reazione di cella non deve necessariamente essere una reazione redox. Tutto ciò che è necessario è che la reazione possa essere espressa in forma di una combinazione di semireazioni di riduzione che avvengano ai due elettrodi. Per esempio, la reazione di cella per $Pt|H_2(g, P_S)|HCl(aq)|H_2(g, P_D)|Pt$ è semplicemente $H_2(g, P_S) \longrightarrow H_2(g, P_D)$, corrispondente all'espansione spontanea del gas (a condizione che $P_S > P_D$). La semireazione di riduzione a ciascun elettrodo è $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g)$. La reazione di cella può persino essere una reazione di precipitazione. Per esempio, la reazione di cella per $Ag(s)||AgCl(s)|Ag^+(aq)|Ag(s)$ è la seguente:

$$\begin{aligned} &D: Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \\ &S: Ag(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + e^- \\ &D+S: Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) \end{aligned}$$

e corrisponde alla precipitazione del cloruro d'argento.

L'elettrodo si designa rappresentando le interfacce tra fasi con un segmento verticale. Il diagramma di cella descrive la disposizione fisica delle specie e delle interfacce, con l'eventuale ponte salino denotato da un duplice segmento verticale. Il segno con il quale viene riportato il potenziale di cella coincide con quello dell'elettrodo destro del diagramma di cella. Un potenziale di cella positivo indica che la reazione di cella è spontanea così come appare formulata.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato come sono costruite le celle galvaniche e come si può correlare il potenziale di cella all'energia libera di una reazione. Avete visto che l'energia libera standard di una reazione può essere espressa come differenza di potenziale (in volt). Avete appreso, inoltre, come rappresentare simbolicamente le celle galvaniche, in forma di diagrammi di cella.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare la variazione di energia libera per una reazione dal potenziale di cella (Esempio 6L.1).
- ☐ **2.** Esprimere l'energia libera standard di una reazione sotto forma di differenza di potenziale (Paragrafo 6L.2).
- ☐ **3.** Rappresentare una cella galvanica attraverso un diagramma di cella (Paragrafo 6L.3).
- ☐ **4.** Scrivere la reazione corrispondente a un dato diagramma di cella («In pratica…» 6L.1 ed Esempio 6L.2).

CAPITOLO 6L Esercizi

6L.1 Calcolate l'energia libera standard per le seguenti reazioni di cella:

(a) $2\ Ce^{4+}(aq) + 3\ I^-(aq) \rightarrow 2\ Ce^{3+}(aq) + I_3^-(aq)$
$E_{cell}^\circ = +1{,}08\,V$

(b) $6\ Fe^{3+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l) \rightarrow$
$6\ Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq)$
$E_{cell}^\circ = -1{,}29\,V$

6L.2 Calcolate l'energia libera standard per le seguenti reazioni di cella:

(a) $3\ Cr^{3+}(aq) + Bi(s) \rightarrow 3\ Cr^{2+}(aq) + Bi^{3+}(aq)$
$E_{cell}^\circ = -0{,}61\,V$

(b) $Mg(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$
$E_{cell}^\circ = +2{,}36\,V$

6L.3 Scrivete le semireazioni e l'equazione bilanciata della reazione di cella per ognuna delle seguenti celle galvaniche:

(a) $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
(b) $C(gr)|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$
(c) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ce^{4+}(aq), Ce^{3+}(aq)|Pt(s)$
(d) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$
(e) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)||Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

6L.4 Scrivete le semireazioni e l'equazione bilanciata della reazione di cella per ognuna delle seguenti celle galvaniche:

(a) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$
(b) $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Fe^{3+}(aq)|Fe(s)$
(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Cl^-(aq)|CuCl(s)|Cu(s)$
(d) $Ag(s)|AgBr(s)|Br^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(e) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq)||MnO_4^-(aq), Mn^{2+}(aq), H^+(aq)|Pt(s)$

6L.5 Scrivete le semireazioni, l'equazione bilanciata della reazione di cella e il diagramma di cella in rapporto alle seguenti equazioni scheletro:

(a) $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$
(b) $Ce^{4+}(aq) + I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + Ce^{3+}(aq)$
(c) $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g)$
(d) $Au^+(aq) \rightarrow Au(s) + Au^{3+}(aq)$

6L.6 Scrivete le semireazioni, l'equazione bilanciata della reazione di cella e il diagramma di cella in rapporto alle seguenti equazioni scheletro:

(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(d) $MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow$
$Cl_2(g) + Mn^{2+}(aq) + H_2O(l)$

6L.7 Scrivete le semireazioni e immaginate una cella galvanica (scrivendo il diagramma di cella) che consenta di studiare le reazioni seguenti:

(a) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$, equilibrio di solubilità
(b) $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$, neutralizzazione di Brønsted
(c) $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$, reazione della cella al nichel-cadmio (nicad).

6L.8 Scrivete le semireazioni bilanciate e immaginate una cella galvanica (scrivendo il diagramma di cella) che consenta di studiare le reazioni seguenti:

(a) $Pb(NO_3)_2(aq) + K_2SO_4(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\ KNO_3(aq)$, una reazione di precipitazione
(b) OH^-(aq, concentrato) $\rightarrow OH^-$(aq, diluito)
(c) $Na(s) + S(s) \rightarrow Na^+(l) + S^{2-}(l)$, la reazione della cella sodio-zolfo con un elettrolita fuso.

6L.9 (a) Scrivete le semireazioni bilanciate per la reazione redox in soluzione acida tra permanganato di potassio e cloruro di ferro(II). (b) Scrivete l'equazione bilanciata della reazione di cella e immaginate una cella galvanica che permetta di studiare la reazione (scrivete il diagramma di cella).

6L.10 Scrivete le semireazioni bilanciate per la reazione redox in soluzione acida tra perclorato di sodio e nitrato di rame(I). (b) Scrivete l'equazione bilanciata della reazione di cella e immaginate una cella galvanica che permetta di studiare la reazione (scrivete il diagramma di cella).

CAPITOLO 6M
I potenziali standard

In che modo le reazioni sono impiegate per produrre elettricità? → **Capitolo 6L** Le celle galvaniche

Come si riportano i potenziali di cella?? → **Capitolo 6M** I potenziali standard

Come si utilizzano i potenziali standard per fare previsioni sulle reazioni? → **Capitolo 6N** Le applicazioni dei potenziali standard

Le celle galvaniche che potremmo ideare e studiare sono migliaia. Ciascuna cella contiene due elettrodi e, invece di dover elencare il potenziale di ciascuna possibile cella, è molto più pratico considerare il contributo al potenziale dato da ciascuna semicella.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Dato che le possibili reazioni redox sono pressoché infinite, dovete essere in grado di usare i potenziali standard di semicella per determinare i potenziali di cella delle reazioni di interesse. Questi potenziali sono anche una misura della capacità relativa di una coppia redox di ossidarne o ridurne un'altra, e quindi sono un utile strumento per la scelta dei reagenti.

Che cosa dobbiamo già sapere? Vi devono essere familiari le reazioni redox (*Fondamenti* K) e dovete sapere come bilanciarne le equazioni (Capitolo 6K). Dovete inoltre conoscere la relazione tra il potenziale di cella e l'energia libera di reazione (Capitolo 6L).

6M.1 La definizione di potenziale standard

Si può pensare che in condizioni standard (soluti presenti tutti a 1 mol·L^{-1}; gas a 1 bar), ciascuna semicella assicuri un contributo caratteristico al potenziale di cella, detto **potenziale standard**, $E°$, dell'elettrodo o della corrispondente coppia redox. Ogni potenziale standard misura l'attitudine della reazione che ha luogo all'elettrodo a «tirare» verso di sé gli elettroni. Nella cella galvanica le reazioni ai due elettrodi tirano in senso contrario, perciò il potere complessivo di tiro della cella, cioè il potenziale di cella standard, $E_{cell}°$, è la differenza tra i potenziali standard dei due elettrodi (Figura 6M.1). Tale differenza si scrive sempre nella forma

$$E_{\text{cell}}° = E°(\text{elettrodo destro del diagramma}) - E°(\text{elettrodo sinistro del diagramma}) \quad \textbf{(1a)}$$

o, in modo più conciso,

$$E_{\text{cell}}° = E_{\text{D}}° - E_{\text{S}}° \quad \textbf{(1b)}$$

Se $E_{\text{cell}}° > 0$, in condizioni standard la corrispondente reazione di cella è spontanea (cioè, come è stato chiarito nel Capitolo 5G, $K > 1$ per la reazione), e l'elettrodo destro del diagramma funge da catodo. Per esempio, per la cella

$$\text{Fe(s)}|\text{Fe}^{2+}\text{(aq)}\|\text{Ag}^{+}\text{(aq)}|\text{Ag(s)}$$

corrispondente a $2\,\text{Ag}^{+}\text{(aq)} + \text{Fe(s)} \longrightarrow 2\,\text{Ag(s)} + \text{Fe}^{2+}\text{(aq)}$

scriviamo

$$E_{\text{cell}}° = \overbrace{E°(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})}^{E_{\text{D}}°} - \overbrace{E°(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{E_{\text{S}}°}$$

e troviamo (come verrà chiarito tra poco) che $E_{\text{cell}}° = +1{,}24\,\text{V}$ a 25 °C. Dato che $E_{\text{cell}}° > 0$, in condizioni standard la reazione di cella ha $K > 1$, con i prodotti che prevalgono all'equilibrio, e il ferro metallico (nella coppia Fe^{2+}/Fe) riduce gli ioni argento. Se avessimo scritto la cella nel senso contrario,

$$\text{Ag(s)}|\text{Ag}^{+}\text{(aq)}\|\text{Fe}^{2+}\text{(aq)}|\text{Fe(s)}$$

corrispondente a $2\,\text{Ag(s)} + \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} \longrightarrow 2\,\text{Ag}^{+}\text{(aq)} + \text{Fe(s)}$

avremmo scritto

$$E_{\text{cell}}° = \overbrace{E°(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{E_{\text{D}}°} - \overbrace{E°(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})}^{E_{\text{S}}°}$$

e avremmo trovato $E_{\text{cell}}° = -1{,}24\,\text{V}$. Per l'equazione chimica scritta in tal modo, $K < 1$, con prevalenza dei reagenti all'equilibrio. Tuttavia, la conclusione è identica: il ferro tende a ridurre l'argento.

O Il termine «elettrodo», quando si parla di celle elettrochimiche, indica comunemente l'intera semicella di cui l'elettrodo effettivo (il conduttore metallico) è un componente, e in corrispondenza del quale si misura il potenziale.

O I potenziali standard sono detti anche *potenziali elettrodici standard*. Dato che sono formulati sempre in riferimento alle semireazioni riduttive, si definiscono talora *potenziali standard di riduzione*.

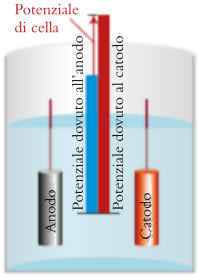


Figura 6M.1 Il potenziale di cella può essere considerato come la differenza tra i due potenziali prodotti ai due elettrodi.

È utile sapere che... spesso si dice che quando $E_{cell}^\circ > 0$ la reazione è spontanea, in realtà questo è vero solo quando sia i reagenti sia i prodotti si trovano nei rispettivi stati standard; a composizioni differenti potrebbe essere spontanea la reazione inversa. È meglio pensare che $E_{cell}^\circ > 0$ significhi $K > 1$ per la reazione e che $E_{cell}^\circ < 0$ implichi $K < 1$, dal momento che la costante di equilibrio è una caratteristica fissa della reazione. Il fatto che la reazione diretta sia spontanea o meno dipenderà dai valori relativi di Q e K, come è stato spiegato nel Capitolo 5G.

L'inconveniente, al momento di compilare l'elenco dei potenziali standard, è che possiamo misurare solamente il potenziale *complessivo* della cella e non il contributo dei singoli elettrodi. Un voltmetro collegato tra i due elettrodi di una cella galvanica misura la *differenza* tra i loro potenziali, non i valori individuali. Per poter disporre del valore numerico dei singoli potenziali standard si pone arbitrariamente uguale a zero, a qualsiasi temperatura, il potenziale standard di un particolare elettrodo, l'elettrodo a idrogeno:

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ = 0$$

Nella notazione della coppia redox, dove la coppia denota la reazione che si svolge sul conduttore metallico, $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ a qualsiasi temperatura. Un'elettrodo a idrogeno nel proprio stato standard, cioè con il gas idrogeno a 1 bar e gli ioni idrogeno a 1 $mol \cdot L^{-1}$ (a rigore, ad attività unitaria) si definisce **elettrodo standard a idrogeno** (SHE). L'elettrodo standard a idrogeno servirà poi a definire il potenziale standard di tutti gli altri elettrodi:

> Il potenziale standard di una coppia coincide con il potenziale standard di una cella (segno compreso) nella quale la coppia costituisce l'elettrodo destro del diagramma di cella e l'elettrodo a idrogeno costituisce quello sinistro.

A titolo di esempio, per la cella

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

si trova che il potenziale standard è 0,34V con il rame al catodo, perciò $E_{cell}^\circ = +0{,}34V$. Dato che il contributo dell'elettrodo a idrogeno al potenziale standard di cella è zero, il potenziale di cella misurato si attribuisce interamente all'elettrodo di rame, e si scrive

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34V$$

Il potenziale standard di un elettrodo è la misura della tendenza con la quale la semireazione associata si verifica rispetto alla riduzione degli ioni H^+. Per esempio, poiché la reazione di cella

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$$

ha $K > 1$ (essendo $E_{cell}^\circ > 0$), possiamo considerare che il potere ossidante di $Cu^{2+}(aq)$, come rappresentato dalla semireazione di riduzione $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \; Cu(s)$, sia maggiore del potere ossidante di $H^+(aq)$, rappresentato da $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$. Conseguentemente, gli ioni Cu^{2+} possono essere ridotti a rame metallico dal gas idrogeno (nel senso che $K > 1$ per la reazione).

> In generale, più il potenziale è *positivo*, più potentemente *ossidante* è il membro ossidante della coppia redox e più è probabile che quel membro vada incontro a riduzione (**Figura 6M.2**).

Consideriamo ora la cella

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$$

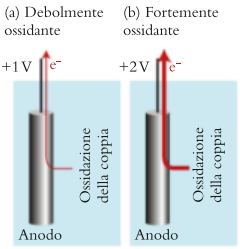


Figura 6M.2 (a) Una coppia caratterizzata da potenziale positivo piccolo ha solo una piccola tendenza a essere ridotta, pertanto manifesta una debole capacità di «tirare» a sè gli elettroni (costituisce cioè un accettore di elettroni debole) relativamente agli ioni idrogeno, e quindi agisce da debole ossidante. (b) Una coppia a potenziale positivo elevato esercita forte potere attrattivo per gli elettroni (è, cioè, un accettore di elettroni forte) e quindi agisce da ossidante forte.
Animazione 6M.2

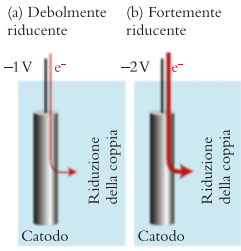


Figura 6M.3 (a) Una coppia dotata di piccolo potenziale negativo ha solo una piccola tendenza a essere ossidata e quindi esercita scarso potere di «spinta» sugli elettroni (ne è, cioè, debole donatore) in rapporto con l'idrogeno e, di conseguenza, agisce da riducente debole. (b) Una coppia caratterizzata da elevato potenziale negativo esercita potere di «spinta» forte (è forte donatore di elettroni) e si comporta da riducente forte.
Animazione 6M.3

e la corrispondente reazione di cella

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Zn(s) + 2\,H^+(aq)$$

Il potenziale standard di cella è 0,76 V, ma in questo caso l'elettrodo a idrogeno (a sinistra) risulta fungere da catodo: quindi il potenziale standard di cella si riporta come −0,76 V. Attribuendo l'intero potenziale all'elettrodo di zinco, scriviamo

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\,V$$

Il potenziale standard negativo significa che l'elettrodo Zn^{2+}/Zn funge da anodo nella cella in cui H^+/H_2 costituisce l'altro elettrodo e che, pertanto, la reazione *inversa* di quella di cella, specificamente

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

ha $E_{cell}° > 0$ e quindi $K > 1$. Si può concludere che il potere riducente di Zn(s) nella semireazione $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ è maggiore di quello di $H_2(g)$ nella semireazione $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$. Conseguentemente, in condizioni standard lo zinco metallico in soluzione acida può ridurre gli ioni H^+ a H_2 gassoso.

In generale, più il potenziale è *negativo*, maggiore è il potere *riducente* della coppia redox (Figura 6M.3).

La Tabella 6M.1 riporta una serie di potenziali elettrodici standard misurati a 25 °C (l'unica temperatura qui considerata); un elenco più esauriente si può

O Un metodo usato comunemente per produrre piccole quantità di $H_2(g)$ nei laboratori didattici è aggiungere Zn(s) a soluzioni acquose di HCl.

O Nell'Appendice 2B, i potenziali standard sono riportati sia secondo il valore numerico sia in ordine alfabetico, per facilitare la ricerca di quello desiderato.

Tabella 6M.1

Potenziali standard a 25 °C*

Specie	Semireazione di riduzione	$E°$, V
La forma ossidata è fortemente ossidante		
F_2/F^-	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,23; +0,82 a pH = 7
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,09
$NO_3^-, H^+/NO, H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0,54
$O_2, H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,40; +0,82 a pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl/Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
H^+/H_2	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, per definizione
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,04
$O_2, H_2O/HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	−0,08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,76
$H_2O/H_2, OH^-$	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0,83; −0,42 a pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,05
La forma ridotta è fortemente riducente		

* Per una tabella più esauriente vedi Appendice 2B.

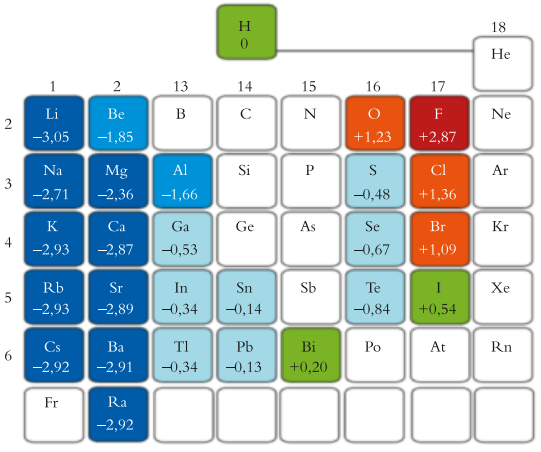


Figura 6M.4 La variazione dei potenziali standard lungo i gruppi principali della tavola periodica. Si noti che i valori più negativi si collocano nel blocco s, e i più positivi in prossimità del fluoro.

trovare nell'Appendice 2B. Lungo la tavola periodica il potenziale standard degli elementi varia in modo complicato (Figura 6M.4), ma i più negativi – vale a dire quelli dei riducenti più forti – si situano di solito verso la sinistra della tavola periodica, e i più positivi in alto a destra.

Autoesame 6M.1A Qual è l'agente riducente più forte per le specie in soluzione acquosa, il piombo o l'alluminio, in condizioni standard? (a) Determinate il potenziale standard della cella appropriata; (b) scrivete l'equazione ionica netta per la reazione spontanea; (c) indicate la vostra risposta alla domanda.

[*Risposta*: (a) +1,53 V; (b) $3\,Pb^{2+}(aq) + 2\,Al(s) \rightarrow 3\,Pb(s) + 2\,Al^{3+}(aq)$; (c) Al]

Autoesame 6M.1B Qual è l'agente riducente più forte per le specie in soluzione acquosa, Cu^{2+} o Ag^{+}, in condizioni standard? (a) Determinate il potenziale standard della cella appropriata; (b) scrivete l'equazione ionica netta per la reazione spontanea; (c) indicate la vostra risposta alla domanda.

ESEMPIO 6M.1 La determinazione del potenziale standard di un elettrodo

Lavorate nel laboratorio di ricerca di una società che sviluppa nuovi tipi di batterie da installare sui satelliti. Nell'ambito delle vostre ricerche, avete deciso di studiare diverse combinazioni di elettrodi metallici. Il potenziale standard dell'elettrodo di Zn^{2+}/Zn è −0,76 V, e il potenziale standard della cella $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)\,|Pt(s)$ vale +0,91 V. Qual è il potenziale standard dell'elettrodo Sn^{4+}/Sn^{2+}?

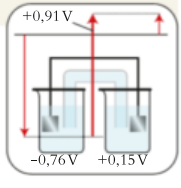
PREVISIONE Poiché il potenziale di cella è positivo, l'elettrodo di destra (stagno) agisce da catodo, sede della riduzione. Pertanto, la coppia Zn^{2+}/Zn ha un potere riducente più forte della coppia Sn^{4+}/Sn^{2+}, e ha il valore più negativo. In altre parole, ci si aspetta che il potenziale standard dell'elettrodo Sn^{4+}/Sn^{2+} sia meno negativo (più positivo) di quello dello zinco.

STRATEGIA Per determinare il potenziale standard di un elettrodo a partire dal potenziale di una cella standard in cui l'altro elettrodo ha un potenziale standard noto, si applica l'Equazione 1 espressa nella forma $E_D^\circ = E_{cell}^\circ + E_S^\circ$.

RISOLUZIONE

Dall'equazione 1, $E_{cell}^\circ = E_D^\circ - E_S^\circ$,

$$E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = E_{cell}^\circ + E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$$
$$= 0{,}91\ V - 0{,}76\ V = +0{,}15\ V$$



CONCLUSIONE Come previsto, l'elettrodo Sn^{4+}/Sn^{2+} ha un potenziale standard meno negativo (più positivo).

Autoesame 6M.2A Il potenziale standard della coppia Ag^+/Ag è +0,80 V e il potenziale standard della cella $Pt(s)|I_2(s)|I^-(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$ vale alla stessa temperatura +0,26 V. Qual è il potenziale standard dell'elettrodo I_2/I^-?
[*Risposta*: +0,54 V]

Autoesame 6M.2B Il potenziale standard della coppia Fe^{2+}/Fe è −0,44 V e il potenziale standard della cella $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$ vale +0,31 V. Qual è il potenziale standard dell'elettrodo Pb^{2+}/Pb?

Esercizi correlati 6M.1, 6M.2

In certi casi le tabelle dei dati disponibili non contengono precisamente il potenziale standard che ci serve, però presentano valori affini relativi allo stesso elemento. Per esempio, potremmo aver bisogno del potenziale standard della coppia Ce^{4+}/Ce, mentre conosciamo solo i valori relativi a Ce^{3+}/Ce e a Ce^{4+}/Ce^{3+}. In tali casi, quando nelle semireazioni sono implicati numeri di elettroni diversi (in questo esempio, rispettivamente 4, 3 e 1), non si può ricavare il potenziale della coppia richiesto sommando o sottraendo direttamente i potenziali standard. Essendo invece i valori di $\Delta G°$ additivi, calcoliamo il valore di $\Delta G°$ di ciascuna semireazione e combiniamo tali valori nella $\Delta G°$ della semireazione desiderata. Alla fine convertiamo il valore di $\Delta G°$ determinato nel corrispondente potenziale standard, applicando l'Equazione 2 del Capitolo 6L, $\Delta G° = -nFE_{cell}°$. Le fasi del calcolo sono le seguenti:

- si trovano i valori di $E°$ per le semireazioni affini a quella di interesse;
- si convertono i valori di $E°$ in valori di $\Delta G°$;
- si combinano le semireazioni e si determina $\Delta G°$ della reazione desiderata;
- si converte $\Delta G°$ in $E_{cell}°$ per la reazione desiderata.

ESEMPIO 6M.2 **Il calcolo del potenziale standard di una coppia a partire da due affini**

State continuando a studiare diverse combinazioni di elettrodi, alla ricerca di batterie migliori. Sapete che la coppia Ce^{4+}/Ce^{3+} è stata impiegata in combinazione con Zn^{2+}/Zn per sviluppare nuove batterie con potenziali elevati e grande capacità di carica. Sfruttate le informazioni fornite dall'Appendice 2B per stabilire $E°(Ce^{4+}/Ce)$, la cui semireazione di riduzione è

$$Ce^{4+}(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad (A)$$

STRATEGIA Dall'elenco alfabetico dell'Appendice 2B si ricavano le semireazioni che si possono combinare per fornire quella desiderata; si combinano poi queste semireazioni con le rispettive energie libere di reazione. Si converte l'energia libera in potenziale standard tramite l'Equazione 1 del Capitolo 6L ($\Delta G° = -nFE°$) e poi si semplifica l'espressione ottenuta. Dato che la constante F è presente sia nel secondo sia nel terzo passaggio (come spiegato nel testo), la si elide, quindi non è necessario inserire il suo valore numerico.

RISOLUZIONE Dai dati presenti in Appendice 2B si ha:

$$Ce^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad E° = -2{,}48\,V \qquad (B)$$

$$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq) \qquad E° = +1{,}61\,V \qquad (C)$$

Si convertono i valori di $E°$ in valori di $\Delta G°$ applicando l'Equazione 2 del Capitolo 6L, $\Delta G° = nFE°$

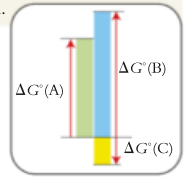
$$(B)\ Ce^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ce(s)$$
$$\Delta G° = -(3\ mol) \times F \times (-2{,}48\ V) = +7{,}44F\ V{\cdot}mol$$

$$(C)\ Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$$
$$\Delta G° = -(1\ mol) \times F \times (+1{,}61\ V) = -1{,}61F\ V{\cdot}mol$$

Sommando le reazioni B e C, si ottiene la reazione A.

Si sommano le energie libere delle reazioni B e C per ottenere l'energia libera della reazione A.

$$\Delta G° = \overbrace{7{,}44F\ V{\cdot}mol}^{\Delta G°(B)} + \overbrace{(-1{,}61F\ V{\cdot}mol)}^{\Delta G°(C)} = +5{,}83F\ V{\cdot}mol$$



Dall'Equazione 1 del Capitolo 6L, nella forma $E° = -\Delta G°/nF$ con $n = 4$ mol:

$$E° = -\frac{5{,}83F\ \text{V·mol}}{(4\ \text{mol}) \times F} = -1{,}46\ \text{V}$$

Si noti che il valore trovato non coincide con la somma dei potenziali relativi alle semireazioni C e D (−0,87).

Autoesame 6M.3A Sulla base dei dati dell'Appendice 2B calcolate il potenziale standard della coppia $Au^{3+}(aq)/Au^{+}(aq)$. [*Risposta*: +1,26 V]

Autoesame 6M.3B Sulla base dei dati dell'Appendice 2B calcolate il potenziale standard della coppia $Mn^{3+}(aq)/Mn(s)$.

Esercizi correlati 6M.9, 6M.10

Il potenziale standard di un elettrodo è il potenziale standard di una cella nella quale l'elettrodo di interesse si trova a destra nel diagramma di cella, mentre l'elettrodo di sinistra è quello a idrogeno. Una coppia con potenziale standard negativo possiede la tendenza termodinamica a ridurre gli ioni idrogeno in soluzione; una coppia a potenziale standard positivo tende a lasciarsi ridurre dal gas idrogeno.

6M.2 La serie elettrochimica

In condizioni standard, solo una coppia redox dotata di un potenziale standard negativo è in grado di ridurre gli ioni idrogeno (vale a dire, ha $K >$ per la riduzione degli ioni idrogeno). Una coppia che manifesti potenziale positivo, per esempio Au^{3+}/Au non è in grado di farlo (sempre in condizioni standard), nel senso che una simile reazione avrebbe $K < 1$ e in genere $K \ll 1$ per la riduzione degli ioni idrogeno (Figura 6M.5).

Quando la Tabella 6M.1 viene considerata come una tabella della forza relativa di agenti ossidanti e riducenti, la si definisce **serie elettrochimica**. Le specie riportate a sinistra in ciascuna semireazione della Tabella 6M.1 sono potenzialmente ossidanti, di per sé riducibili. Le specie che compaiono a destra nelle semireazioni sono potenzialmente riducenti. Ogni specie ossidata riportata dall'elenco, sulla sinistra nell'equazione, tende a ossidare le specie ridotte che si collocano al di sotto di essa (nel senso che $K > 1$). Per esempio, gli ioni Cu^{2+} ossidano lo zinco metallico. Ogni specie ridotta (a destra nell'equazione) tende a ridurre le specie ossidate che si situano al di sopra di essa. Per esempio, lo zinco metallico riduce gli ioni H^+ a idrogeno gassoso.

Quanto più elevata è la posizione della specie al primo membro di un'equazione riportata nella Tabella 6M.1, tanto maggiore è il suo potere ossidante. Per esempio, F_2 è un ossidante forte, mentre Li^+ è un ossidante davvero debole. Ne consegue anche che, quanto più basso è il potenziale standard, tanto maggiore è il potere riducente della specie ridotta che figura al secondo membro dell'equazione riportata nella Tabella 6M.1. Per esempio, il litio metallico è, in questa tabella, il riducente più forte.

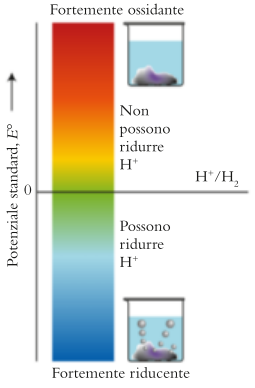


Figura 6M.5 Il significato dei potenziali standard. Solo le coppie dotate di potenziale standard negativo (e quindi collocate nella serie elettrochimica al di sotto dell'idrogeno) possono ridurre, in condizioni standard, l'idrogeno. Il potere riducente aumenta a mano a mano che il potenziale standard diviene più negativo.

Autoesame 6M.4A Il piombo può produrre, in condizioni standard, zinco metallico da una soluzione di solfato di zinco?
[*Risposta*: No, perché nella Tabella 6M.1 il piombo si colloca al di sopra dello zinco]

Autoesame 6M.4B In condizioni standard il cloro gassoso riesce a ossidare l'acqua a ossigeno gassoso in soluzione basica?

Il potere ossidante e riducente di una coppia redox ne determina la posizione nella serie elettrochimica. Gli ossidanti più forti si trovano in cima alla tabella a sinistra; i riducenti più forti alla base della tabella, sulla destra.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che i potenziali standard sono definiti fissando il potenziale standard di un elettrodo a idrogeno uguale a zero. Avete visto anche come si calcola il potenziale standard di una cella dalle tabelle dei potenziali standard, e come si possono combinare i potenziali standard per prevedere il valore di una coppia affine.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare il potenziale standard di una cella da due potenziali standard (Autoesame 6M.1).
- ☐ **2.** Calcolare il potenziale standard di un elettrodo da un potenziale standard di cella (Esempio 6M.1).
- ☐ **3.** Calcolare un potenziale standard di cella dalle coppie redox affini (Esempio 6M.2).
- ☐ **4.** Utilizzare le tabelle dei potenziali standard per determinare il potere riducente e ossidante relativo di coppie redox.

CAPITOLO 6M Esercizi

6M.1 Vi sono state consegnate una semicella standard $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)$ e un'altra semicella che contiene un metallo incognito M immerso in $M(NO_3)_2(aq)$ 1,00 M. Collegato il rame come anodo, a 25 °C, ottenendo la cella $M(s)|M^+(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ constatate che il potenziale di cella è −0,689 V. Qual è il potenziale di riduzione della coppia incognita M^{2+}/M?

6M.2 Vi sono state consegnate una semicella standard $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)$ e un'altra semicella che contiene un metallo incognito M immerso in $MNO_3(aq)$ 1,00 M. Collegate le due semicelle, a 25 °C, ottenendo la cella $M(s)|M^+(aq)||Fe^{2+}(aq)|Fe(s)$ con $E_{cell} = +1{,}24$ V. Dopo aver lasciato svolgere la reazione per tutta la notte, pesate gli elettrodi, constatando che quello di ferro è diminuito di massa e quello incognito è aumentato. Qual è il potenziale standard della coppia incognita M^+/M?

6M.3 Prevedete il potenziale standard di ognuna delle seguenti celle galvaniche:
(a) $Pt(s)|Cr^{3+}(aq),Cr^{2}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$
(b) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Hg_2^{2+}(aq)|Hg(l)$
(d) $C(gr)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq),Pb^{2+}(aq)|Pt(s)$

6M.4 Prevedete il potenziale standard di ognuna delle seguenti celle galvaniche:
(a) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
(b) $U(s)|U^{3+}(aq)||V^{2+}(aq)|V(s)$
(c) $Sn(s)|Sn^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)|Pt(s)$
(d) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Au^+(aq)|Au(s)$

6M.5 Scrivete il diagramma di cella, determinate il potenziale standard di cella e calcolate il $\Delta G°$ di reazione per ciascuna delle seguenti reazioni spontanee (cioè, con $K > 1$) nelle condizioni standard:
(a) $2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 6\,Hg(l) \rightarrow 3\,Hg_2^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$
(b) $2\,Hg^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br_2(l)$
(c) $Cr_2O_7^{-2}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,Pu^{3+}(aq) \rightarrow 6\,Pu^{4+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$

6M.6 Prevedete il potenziale standard e calcolate l'energia libera standard di reazione per le celle galvaniche aventi le seguenti reazioni di cella:
(a) $3\,Zn(s) + 2\,Bi^{3+}(aq) \rightarrow 3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Bi(s)$
(b) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ in soluzione acida
(c) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ in soluzione basica
(d) $3\,Au^+(aq) \rightarrow 2\,Au(s) + Au^{3+}(aq)$

6M.7 Disponete i seguenti metalli in ordine crescente di potere riducente riguardo alle specie in soluzione acquosa: (a) Cu, Zn, Cr, Fe; (b) Li, Na, K, Mg; (c) U, V, Ti, Al; (d) Ni, Sn, Au, Ag.

6M.8 Disponete le seguenti specie in ordine crescente di potere ossidante riguardo alle specie in soluzione acquosa: (a) Co^{2+}, Cl_2, Ce^{4+}, In^{3+}; (b) NO_3^-, ClO_4^-, HBrO, $Cr_2O_7^{2-}$, tutte in soluzione acida; (c) O_2, O_3, HClO, e HBrO tutte in soluzione acida; (d) O_2, O_3, ClO^-, BrO^-, tutte in soluzione basica.

6M.9 Servendovi dei dati forniti nell'Appendice 2B calcolate $E°$ (U^{4+}/U).

6M.10 Servendovi dei dati forniti nell'Appendice 2B calcolate $E°$ (Ti^{3+}/Ti).

6M.11 Supponete di collegare ognuno dei seguenti insiemi di coppie redox a formare una cella galvanica che in condizioni standard generi corrente. Identificate l'ossidante e il riducente, formulate il diagramma di cella e calcolate il potenziale standard di cella. (a) Co^{2+}/Co e Ti^{3+}/Ti^{2+}; (b) La^{3+}/La e U^{3+}/U; (c) H^+/H_2 e Fe^{3+}/Fe^{2+}; (d) O_3/O_2, OH^- e Ag^+/Ag.

6M.12 Supponete di collegare ognuno dei seguenti insiemi di coppie redox a formare una cella galvanica che in condizioni standard generi corrente. Identificate l'ossidante e il riducente, formulate il diagramma di cella e calcolate il potenziale standard di cella dai potenziali standard degli elettrodi. (a) Pt^{2+}/Pt e $AgF/Ag,F^-$; (b) Cr^{3+}/Cr^{2+} e I_3^-/I^-; (c) H^+/H_2 e Ni^{2+}/Ni; (d) O_3/O_2, OH^- e O_3, H^+/O_2.

6M.13 Nell'ambito dell'elenco che segue identificate le reazioni aventi $K > 1$ e, per ciascuna, riconoscete l'ossidante e calcolate il potenziale standard di cella.
(a) $Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$
(b) $MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,Ce^{3+}(aq) \rightarrow 5\,Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
(c) $2\,Pb^{2+}(aq) \rightarrow Pb(s) + Pb^{4+}(aq)$
(d) $2\,NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

6M.14 Nell'ambito dell'elenco che segue identificate le reazioni aventi $K > 1$ e, per ciascuna, formulate le semireazioni ossidative e riduttive bilanciate. Per tali reazioni dimostrate che $K > 1$ calcolando l'energia libera standard di reazione. Per bilanciare le equazioni utilizzate i coefficienti interi minimi.
(a) $Mg^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow ?$
(b) $Al(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow ?$
(c) $Hg_2^{2+}(aq) + Ce^{3+}(aq) \rightarrow ?$
(d) $Zn(s) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow ?$
(e) $O_2(g) + H^+(aq) + Hg(l) \rightarrow ?$

CAPITOLO **6N**

Le applicazioni dei potenziali standard

Come si riportano i potenziali di cella??

Come si utilizzano i potenziali standard per fare previsioni sulle reazioni?

Capitolo 6M I potenziali standard → **Capitolo 6N** Le applicazioni dei potenziali standard

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Misure dei potenziali di cella sono utilizzate per determinare le costanti di equilibrio e le concentrazioni di ioni in soluzione e per controllare il pH. Conoscere le celle galvaniche aiuta a comprendere come si possa rallentare la corrosione dei metalli.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete conoscere le reazioni redox (Capitolo 6K), le celle galvaniche (Capitolo 6L), i potenziali standard (Capitolo 6M) e la descrizione degli equilibri chimici in termini di energia libera (Capitolo 5G).

Oltre a fornire energia ai dispositivi portatili, le celle galvaniche presentano un'ampia gamma di applicazioni. Per esempio, in chimica possono essere impiegate per determinare le costanti di equilibrio e in medicina per monitorare la concentrazione ematica di ioni quali Na^+, K^+ e Ca^{2+}.

6N.1 I potenziali standard e le costanti di equilibrio

Una delle applicazioni più utili dei potenziali standard è il calcolo delle costanti di equilibrio dai dati elettrochimici. Nel Capitolo 5G abbiamo visto che l'energia libera standard di reazione, ΔG_r° (dove «r» indica la convenzione molare) è correlata con la costante di equilibrio mediante $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$. Nel Capitolo 6L, abbiamo dimostrato che l'energia libera standard di reazione è correlata con il potenziale di una cella galvanica da $\Delta G_r^\circ = -n_r F E_{cell}^\circ$, con n_r numero puro. Combinando le due equazioni si ha

$$n_r F E_{cell}^\circ = RT \ln K \qquad \textbf{(1a)}$$

Riordinando l'espressione se ne può ricavare la costante di equilibrio espressa in funzione del potenziale di cella standard:

$$\ln K = \frac{n_r F E_{cell}^\circ}{RT} \qquad \textbf{(1b)}$$

È utile sapere che... l'Equazione 1 è stata derivata a partire dall'energia libera di reazione scritta secondo la convenzione molare (n_r deve essere inteso come numero puro) e quindi le unità di misura vengono rispettate: FE_{cell}° ha le unità di joule per mole, che sono valide anche per RT, per cui il rapporto FE_{cell}°/RT è un numero puro; essendo n_r numero puro, il membro destro della relazione è anch'esso un numero puro (come è giusto che sia, essendo uguale a un logaritmo).

Poiché K aumenta esponenzialmente con E_{cell}°,

- una reazione con E_{cell}° positivo e grande avrà anche $K \gg 1$;
- viceversa, a un E_{cell}° grande e negativo corrisponderà $K \ll 1$.

Riflessione Qual è il valore di K per una reazione con $E_{cell}^\circ = 0$?

La possibilità di calcolare E_{cell}° dai potenziali standard permette di determinare la costante di equilibrio di qualsiasi reazione esprimibile tra due semireazioni. Non occorre che tale reazione sia una redox (questo punto è già stato evidenziato alla fine del Capitolo 6L). L'inserto «In pratica…» 6N.1 riassume i passaggi e l'Esempio 6N.1 li esemplifica concretamente.

IN PRATICA... **6N.1 Come calcolare le costanti di equilibrio dai dati elettrochimici**

Il fondamento concettuale

Il logaritmo della costante di equilibrio di una reazione è proporzionale al potenziale standard della corrispondente cella. Intuiamo che una reazione di cella caratterizzata da un considerevole potenziale positivo debba tendere fortemente a svolgersi e, perciò, a formare i prodotti in

proporzioni elevate (all'equilibrio). Di conseguenza prevediamo $K > 1$ quando $E_{cell}° > 0$ (e spesso $K \gg 1$). Il contrario vale per una reazione di cella con potenziale standard negativo.

Il procedimento

Il procedimento che permette di calcolare la costante di equilibrio dai dati elettrochimici passa per le seguenti operazioni.

Fase 1 Scrivere l'equazione bilanciata della reazione in esame, poi trovare nella Tabella 6M.1 o nell'Appendice 2B le due semireazioni riduttive che si possano combinare a fornire l'equazione desiderata. Invertirne una e sommarle.

Fase 2 Individuare il valore numerico di n_r (senza unità di misura) in base alla variazione dei numeri di ossidazione oppure esaminando le semireazioni (dopo aver moltiplicato per fattori appropriati) e identificando il numero degli elettroni trasferiti nell'equazione bilanciata.

Fase 3 Per ricavare $E_{cell}°$ sottrarre il potenziale standard della semireazione che era stata invertita (in modo da corrispondere all'ossidazione) dal potenziale standard della semireazione lasciata invariata, e cioè in forma di riduzione. Utilizzando la notazione di cella, $E_{cell}° = E_D° - E_S°$.

Fase 4 Applicare la relazione $\ln K = n_r F E_{cell}°/RT$ per calcolare K (con n_r numero puro).

A 25,00 °C (298,15 K), $RT/F = 0{,}025693\,V$; perciò, a quella temperatura,

$$\ln K = \frac{n_r E_{cell}°}{0{,}025693\ V}$$

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6N.1.

ESEMPIO 6N.1 **Il calcolo della costante di equilibrio di una reazione**

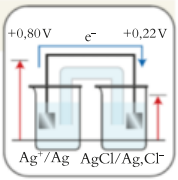
Nelle reazioni in cui la costante di equilibrio è estremamente grande o estremamente piccola può essere difficile misurare la concentrazione di tutte le specie in soluzione, allo scopo di determinare K. Un metodo alternativo si basa sulla misurazione del potenziale di cella per una reazione, e poi sull'applicazione dell'Equazione 1b per ottenere la costante di equilibrio. Si calcoli la costante di equilibrio della reazione $AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ a 25 °C. La costante di equilibrio di tale reazione coincide in realtà con il prodotto di solubilità, $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$, del cloruro d'argento (Capitolo 6I).

PREVISIONE Poiché il cloruro d'argento è pressoché insolubile, si prevede che K_{ps} debba essere molto piccolo (e che $E_{cell}°$ sia, quindi, negativo).

STRATEGIA Si segue il procedimento dell'inserto «In pratica…» 6N.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si trovano le due semireazioni riduttive richieste per la reazione di cella e i loro potenziali standard.



$$D: AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \quad E° = +0{,}22\,V$$

$$S: Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \quad E° = +0{,}80\,V$$

Si inverte la seconda semireazione.

$$\text{Ossidazione: } Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$$

Si somma questa equazione alla semireazione di riduzione e si elidono le specie che figurano in entrambi i membri (evidenziate in blu):

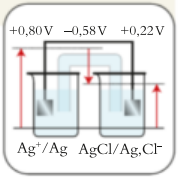
$$AgCl(s) + Ag(s) + e^- \longrightarrow Ag^+(aq) + Ag(s) + Cl^-(aq) + e^-$$

$$\text{diventa: } AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Fase 2 Dalle semireazioni si ricava il coefficiente stechiometrico per il numero degli elettroni trasferiti:

$$n_r = 1$$

Fase 3 Si trova $E_{cell}°$ da $E_{cell}° = E_D° - E_S°$.



$$E_{cell}° = 0{,}22\,V - 0{,}80\,V = -0{,}58\,V$$

Dalla relazione $\ln K = nFE_{cell}°/RT = nE_{cell}°/(RT/F)$ con $K = K_{ps}$ e $RT/F = 0{,}025693\,V$ a 298 K si trova:

$$\ln K_{ps} = \frac{(1) \times (-0{,}58\ V)}{\underbrace{0{,}025693\ V}_{RT/F}} = -\frac{0{,}58}{0{,}025693} = -22{,}5\ldots$$

Si passa all'antilogaritmo (e^x) di ln K_{ps}:

$$K_{ps} = e^{-22,5\ldots} = 1,6 \times 10^{-10}$$

CONCLUSIONE Il valore di K_{ps} è veramente molto piccolo; è uguale a quello riportato dalla Tabella 6I.1. Molti dei prodotti di solubilità elencati nelle tabelle sono stati dedotti da misure di potenziali e da calcoli come quello qui descritto.

Autoesame 6N.1A Servendovi dell'Appendice 2B calcolate il prodotto di solubilità del cloruro di mercurio(I), Hg_2Cl_2. [*Risposta*: $2,6 \times 10^{-18}$]

Autoesame 6N.1B Utilizzando le tabelle dell'Appendice 2B calcolate il prodotto di solubilità dell'idrossido di cadmio, $Cd(OH)_2$.

Esercizi correlati 6N.1, 6N.2, 6N.11, 6N.12

La costante di equilibrio di una reazione si può dedurre dai potenziali standard combinando le equazioni delle semireazioni in modo da ottenere la reazione di cella richiesta e determinando il potenziale standard della cella corrispondente.

6N.2 L'equazione di Nernst

Mentre la reazione procede verso l'equilibrio, la concentrazione dei suoi reagenti e dei suoi prodotti cambia e ΔG tende a zero. La conseguenza è che, consumandosi i reagenti, il potenziale della cella elettrochimica funzionante si abbassa fino ad annullarsi. La batteria è «esaurita» quando la reazione di cella ha raggiunto l'equilibrio. All'equilibrio, la cella genera tra gli elettrodi una differenza di potenziale nulla e la reazione non è più in grado di compiere lavoro. Per un'analisi quantitativa di tale comportamento, è necessario studiare in che modo il potenziale di cella varia con la concentrazione delle specie presenti nella cella stessa.

COME SI FA?

Nell'intento di stabilire come varia il potenziale di una cella con la concentrazione, notiamo, prima di tutto, che il Capitolo 5G ci ha già fornito un'espressione della relazione tra energia libera di reazione e composizione:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

dove Q denota il quoziente di reazione per la reazione di cella (Equazione 5 del Capitolo 5G). Essendo $\Delta G_r = -n_r F E_{cell}$ e $\Delta G_r^\circ = -n_r F E_{cell}^\circ$, segue immediatamente che

$$-n_r F E_{cell} = -n_r F E_{cell}^\circ + RT \ln Q$$

A questo punto dividiamo tutto per $-n_r F$, trovando l'espressione di E_{cell} in funzione di Q, che è riportata qui sotto.

L'equazione relativa della dipendenza dalla concentrazione del potenziale di cella che abbiamo appena ottenuto,

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{n_r F} \ln Q \qquad \textbf{(2a)}$$

(con n_r numero puro) si chiama **equazione di Nernst**, dal nome dell'elettrochimico tedesco Walther Nernst, che per primo la dedusse. A 298,15 K, $RT/F = 0,025\,693$ V, perciò a tale temperatura l'equazione di Nernst assume la forma

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{0,025693\ \text{V}}{n_r} \ln Q \qquad \textbf{(2b)}$$

Conviene talvolta convertire il logaritmo che figura in questa equazione in quello a base 10, usando la relazione $\ln x = \ln 10 \times \log x = 2,302 \log x$. A 298,15 K,

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log Q = E_{cell}^\circ - \frac{0,059160\ \text{V}}{n_r} \log Q \qquad \textbf{(2c)}$$

L'equazione di Nernst è ampiamente utilizzata per calcolare il potenziale di cella in condizioni non standard; in biologia è impiegata, per esempio, per stimare la differenza di potenziale tra le due facce delle membrane cellulari, come quelle dei neuroni.

Riflessione In quali casi potrebbe essere utile la versione dell'equazione di Nernst con il logaritmo comune?

ESEMPIO 6N.2 **L'applicazione dell'equazione di Nernst alla previsione del potenziale di cella**

Come nell'Esempio 6L.1, state progettando di sfruttare una cella Daniell per dare energia a un modello di auto elettrica. Tuttavia, vi accorgete di non disporre di soluzioni standard, ma solo di soluzioni diluite, e dovete sapere se saranno utilizzabili per alimentare l'auto. Calcolate a 25 °C il potenziale di una cella Daniell in cui la concentrazione degli ioni Zn^{2+} è 0,10 mol·L^{-1} e quella degli ioni Cu^{2+} 0,0010 mol·L^{-1}.

STRATEGIA Si scrive innanzitutto l'equazione bilanciata della reazione di cella e la corrispondente espressione di Q, notando il valore di n_r. Si deduce poi $E_{cell}°$ dai potenziali standard riportati dalla Tabella 6M.1 o dall'Appendice 2B. Si determina il valore di Q per le condizioni indicate. Si calcola il potenziale di cella introducendo tali valori nell'equazione di Nernst, Equazione 2b.

RISOLUZIONE La cella Daniell e la reazione di cella corrispondente sono

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s) \qquad Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Si scrive il quoziente di reazione:

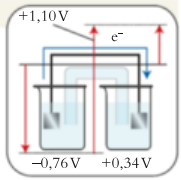
$$Q = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \approx \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0,10}{0,0010}$$

Dall'equazione bilanciata, si nota il valore di n_r:

$$n_r = 2$$

Si determina il valore di $E_{cell}° = E_D° - E_S°$:

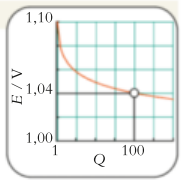
$$E_{cell}° = 0,34\,V - (-0,76)\,V = +1,10\,V$$



Si deduce E_{cell} dalla relazione $E_{cell} = E_{cell}° - (RT/nF) \ln Q$,

$$E_{cell} = 1,10\,V - \frac{0,025693\,V}{2} \ln \frac{0,10}{0,0010}$$

$$= 1,10\,V - 0,059\,V = +1,04\,V$$



Autoesame 6N.2A Calcolate il potenziale della cella $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1,50\ mol·L^{-1})||Fe^{2+}(aq, 0,10\ mol·L^{-1})|Fe(s)$. [*Risposta*: +0,29 V]

Autoesame 6N.2B Calcolate il potenziale della cella $Ag(s)|Ag^{+}(aq, 0,0010\ mol·L^{-1})||Ag^{+}(aq, 0,010\ mol·L^{-1})|Ag(s)$.

Esercizi correlati 6N.3, 6N.4

Un'altra applicazione dell'equazione di Nernst è la misura della concentrazione. Nella **cella a concentrazione** i due elettrodi sono identici, salvo che per le concentrazioni dell'elettrolita. Per una cella di questo tipo, non vi è alcuna forza motrice quando le due concentrazioni sono identiche (situazione che viene a crearsi quando ci si trova negli stati standard) e quindi $E_{cell}° = 0$. Pertanto a 25 °C, il potenziale corrispondente alla reazione di cella si correla con Q tramite $E_{cell} = -(0,025693\,V/n_r) \times \ln Q$. A titolo di esempio, una cella a concentrazione contenente due elettrodi Ag^+/Ag è

$$Ag(s)|Ag^{+}(aq, S)||Ag^{+}(aq, D)|Ag(s) \qquad Ag^{+}(aq, D) \longrightarrow Ag^{+}(aq, S)$$

La reazione di cella presenta $n_r = 1$ e $Q = [Ag^+]_S/[Ag^+]_D$. Se la concentrazione di Ag^+ all'elettrodo destro è 1 mol·L^{-1}, $Q = [Ag^+]_S$ e l'equazione di Nernst risulta

$$E_{cell} = -(0{,}025693\,V)\ln [Ag^+]_S$$

Quindi, misurando E_{cell} si può dedurre la concentrazione di Ag^+ nel compartimento di sinistra. Se la concentrazione di Ag^+ nel compartimento sinistro è minore che nel destro, allora per la cella specificata $E_{cell} > 0$ e il catodo risulterà l'elettrodo destro.

ESEMPIO 6N.3 **L'applicazione dell'equazione di Nernst al calcolo della concentrazione**

La misurazione delle concentrazioni ioniche mediante elettrodi ha un'ampia gamma di applicazioni. Supponete di essere interessati a rimuovere gli ioni argento da soluzioni per elettroplaccatura esaurite, precipitando l'argento in forma di cloruro d'argento. Per testare l'efficienza del processo, decidete di costruire una cella elettrochimica per misurare le concentrazioni di Ag^+. Ciascun compartimento elettrodico della vostra cella galvanica contiene un elettrodo ad argento e 10,0 mL di $AgNO_3$(aq) 0,10 M; essi sono a contatto mediante un ponte salino. Si aggiungono successivamente 10,0 mL di NaCl(aq) 0,10 M al compartimento elettrodico di sinistra. Quasi tutto l'argento precipita come cloruro d'argento ma una minuscola quantità resta in soluzione, in forma di soluzione satura di AgCl. Il potenziale di cella è $E_{cell} = +0{,}42$ V. Qual è la concentrazione degli ioni Ag^+ nella soluzione satura?

PREVISIONE Ci si aspetta una concentrazione molto bassa essendo il cloruro d'argento un sale molto poco solubile.

STRATEGIA Si applica l'equazione di Nerst, Equazione 2, per trovare la concentrazione di Ag^+ nel compartimento contenente il precipitato. Il potenziale standard di cella è uguale a zero (nei rispettivi stati standard i due elettrodi sono identici). A 25,00 °C, $RT/F = 0{,}025693$ V.

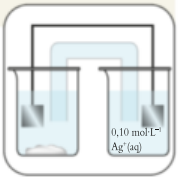
RISOLUZIONE La cella e la corrispondente reazione di cella sono

$$Ag(s)|Ag^+(aq, S)||Ag^+(aq, D)|Ag(s) \qquad Ag^+(aq, D) \longrightarrow Ag^+(aq, S)$$

dove $[Ag^+(aq)]_S$ è la concentrazione incognita e $[Ag^+(aq)]_D = 0{,}10$ mol · L^{-1}.

Si formula il quoziente di reazione, Q:

$$Q = \frac{[Ag^+]_S}{[Ag^+]_D} = \frac{[Ag^+]_S}{0{,}10}$$

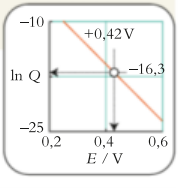


Dall'equazione bilanciata si ricava il valore di n_r:

$$n_r = 1$$

Si ricava $\ln Q$ dalla relazione $E_{cell} = E_{cell}^\circ - (RT/n_rF)\ln Q$ espressa come $\ln Q = -E_{cell}/(RT/n_rF)$,

$$\ln Q = \frac{-0{,}42\ V}{0{,}025693\ V} = -16{,}3\ldots$$



Da $Q = e^{\ln Q}$,

$$Q = e^{-16{,}3\ldots}$$

Da $[Ag^+]_S = Q\,[Ag^+]_D$,

$$[Ag^+]_S = e^{-16{,}3\ldots} \times 0{,}10 = 7{,}9 \times 10^{-9}$$

CONCLUSIONE Come previsto, nella soluzione satura la concentrazione degli ioni Ag^+ è bassissima: 7,9 nmol·L^{-1}.

Autoesame 6N.3A Calcolate la concentrazione molare di Y^{3+} in una soluzione satura di YF_3 utilizzando una cella costruita con due elettrodi di ittrio. In un compartimento l'elettrolita è $Y(NO_3)_3$(aq) 1,0 M. Nell'altro si è preparata una soluzione satura di YF_3. A 298 K il potenziale di cella è +0,34 V.

[*Risposta*: 5,7 × 10^{-18} mol·L^{-1}]

Autoesame 6N.3B Calcolate il potenziale di una cella costruita con due elettrodi d'argento. In un compartimento l'elettrolita è $AgNO_3(aq)$ 1,0 M. Nell'altro compartimento si è aggiunto NaOH a una soluzione di $AgNO_3(aq)$ fino ad avere pH = 12,5 a 298 K.

Esercizi correlati 6N.15, 6N.16

La dipendenza del potenziale di cella dalla composizione è espressa dall'equazione di Nernst, Equazione 2.

6N.3 Gli elettrodi ione-selettivi

Un'importante applicazione dell'equazione di Nernst è la misura del pH (e, tramite questo, delle costanti di acidità, vedi Capitolo 6C). Il pH di una soluzione può essere misurato per via elettrochimica con un dispositivo noto come **piaccametro**. La tecnica sfrutta una cella nella quale un elettrodo è sensibile alla concentrazione H_3O^+ e l'altro serve da riferimento. Un elettrodo sensibile alla concentrazione di un particolare ione si definisce **elettrodo ione-selettivo**.

Una combinazione di elettrodi che può essere sfruttata per determinare il pH è costituita da un elettrodo a idrogeno collegato tramite un ponte salino con un *elettrodo a calomelano*. La semireazione riduttiva del calomelano è

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}27\,V$$

La reazione di cella complessiva è

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad Q = \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}}$$

Posto che la pressione dell'idrogeno valga 1 bar, si può scrivere il quoziente di reazione $Q = [H^+]^2[Cl^-]^2$. La concentrazione degli ioni idrogeno si ricava formulando l'equazione di Nernst:

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{2F}\ln([H^+]^2[Cl^-]^2)$$

Applicando $\ln(ab) = \ln a + \ln b$,

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{2F}\ln[Cl^-]^2 - \frac{RT}{2F}\ln[H^+]^2$$

e utilizzando poi $\ln a^2 = 2\ln a$, si ottiene

$$E_{cell} = \overbrace{E_{cell}^\circ - \frac{RT}{F}\ln[Cl^-]}^{E_{cell}'} - \frac{RT}{F}\ln[H^+]$$

La concentrazione di Cl^- dell'elettrodo a calomelano è fissata all'origine, dalla fabbrica che lo fornisce, per esempio saturando la soluzione con KCl, così che $[Cl^-]$ sia costante. Si possono allora combinare i due termini al secondo membro in un'unica costante, $E_{cell}' = E_{cell}^\circ - (RT/F)\ln[Cl^-]$:

$$E_{cell} = E_{cell}' - \frac{RT}{F}\ln[H^+]$$

Infine, essendo $\ln x = \ln 10 \times \log x$ e $(RT/F)\ln 10 = (0{,}025693\,V) \times 2{,}303 = 0{,}0592\,V$ a 25 °C, si ha:

$$E_{cell} = E_{cell}' - \frac{RT}{F}\ln 10 \times \overbrace{\log[H^+]}^{-pH}$$
$$= E_{cell}' + (0{,}0592\,V) \times pH$$

In definitiva, misurando il potenziale di cella, E_{cell}, si può determinare il pH. Il valore di E_{cell}' si stabilisce calibrando la cella con una soluzione a pH noto.

L'**elettrodo a vetro**, un bulbo dalla parete sottile contenente un elettrolita, è molto più agevole da utilizzare dell'elettrodo a idrogeno, e presenta un potenziale che varia linearmente con il pH della soluzione nella quale il bulbo si trova immerso (**Figura 6N.1**). Spesso si ha un elettrodo di riferimento, inseri-

Calomelano è il nome comune del cloruro di mercurio(I), Hg_2Cl_2. Si noti che il composto contiene il catione diatomico Hg_2^{2+}.



Figura 6N.1 Elettrodo a vetro dentro una guaina protettiva di plastica (a sinistra) utilizzato per misurare il pH. (Charles D. Winters/Science Source.)

to all'interno della sonda, che entra in contatto tramite un ponte salino in miniatura con la soluzione da esaminare. Il piaccametro, pertanto, presenta solitamente una sola sonda, chiamata «elettrodo combinato» che, una volta immersa nella soluzione da esaminare, costituisce di per sé una cella completa. Al giorno d'oggi l'elettrodo di riferimento più comunemente impiegato nei piaccametri è l'elettrodo ad Ag/AgCl saturo,

$$\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq,\ KCl\ sat.)} \parallel \qquad E_{sat} = +0{,}197\,\mathrm{V}$$

Si noti che per questa semireazione il potenziale di cella in condizioni standard è +0,22 V.

Il piaccametro viene calibrato con soluzioni tampone a pH noto, e il potenziale di cella misurato viene poi automaticamente convertito nel pH della soluzione, che è visualizzato sul display.

In commercio sono reperibili elettrodi utilizzati nei pXmetri, sensibili ad altri ioni, per esempio Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, CN^- e S^{2-}, che sono utilizzati per monitorare le concentrazioni ioniche nel sangue, per seguire processi industriali e per controllare l'inquinamento.

Il pH o la concentrazione degli ioni possono essere misurati usando un elettrodo che risponda selettivamente a una sola specie di ione.

6N.4 La corrosione

Le celle elettrochimiche hanno un ruolo importante sia nella purificazione sia nella conservazione dei materiali metallici. In tutta l'industria chimica si fa uso delle reazioni redox per estrarre i metalli dai minerali che li contengono, ma le reazioni redox sono responsabili anche della corrosione dei manufatti dell'industria. Ciò che le reazioni redox riescono a realizzare, le stesse reazioni sono in grado di distruggere.

La **corrosione** è l'ossidazione indesiderata di un metallo. Il colpevole principale della corrosione è l'acqua. Una semireazione che occorre tener presente è

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E^\circ = -0{,}83\,\mathrm{V}$$

Il potenziale standard citato si riferisce alla concentrazione OH^- di 1 mol·L^{-1}, corrispondente a pH = 14, soluzione fortemente basica. L'equazione di Nernst consente tuttavia di calcolare che a pH = 7 questa coppia presenta $E = -0{,}42\,\mathrm{V}$. Qualsiasi metallo il cui potenziale standard sia più negativo di $-0{,}42\,\mathrm{V}$ a pH = 7 sarà perciò suscettibile di ridurre l'acqua: in altre parole, a questo pH un tale metallo sarà ossidabile da parte dell'acqua. Dato che per $Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Fe(s)$, $E^\circ = -0{,}44\,\mathrm{V}$, il ferro avrà scarsissima tendenza a essere ossidato dall'acqua a pH = 7. Per tale ragione è possibile utilizzare il ferro per le condotte dell'acqua e conservarlo in acqua priva di ossigeno senza che arrugginisca (Figura 6N.2).

Il ferro nell'ambiente si arrugginisce quando è esposto all'aria umida, che contiene sia l'ossigeno sia l'acqua; occorre tener conto della semireazione

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}23\,\mathrm{V}$$

Il potenziale di questa semireazione a pH = 7 e $P_{O_2} = 0{,}2$ bar è +0,82V, che si situa ben al di sopra di quello del ferro. Ne consegue che in soluzione acquosa a pH = 7 il ferro può senz'altro ridurre l'ossigeno, o, in altri termini, l'ossigeno e l'acqua insieme riescono a ossidare il metallo a ioni Fe(II). Essi possono inoltre cooperare in seguito a ossidare gli ioni Fe(II) a Fe(III), perché $E^\circ = +0{,}77\,\mathrm{V}$ per $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$.

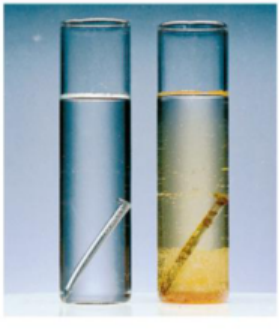


Figura 6N.2 Chiodi di ferro conservati in acqua deossigenata (a sinistra) non arrugginiscono, perché il potere ossidante dell'acqua in quanto tale è debole. Quando è presente l'ossigeno (per effetto della dissoluzione dell'aria nell'acqua, a destra), l'ossidazione diviene termodinamicamente spontanea e in breve tempo si forma la ruggine. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Una goccia di acqua sulla superficie del ferro può agire da elettrolita corrosivo come in una minuscola cella elettrochimica (Figura 6N.3). Al margine della goccia l'ossigeno disciolto ossida il ferro secondo il processo

$$2\,Fe(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,e^-$$
$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Reazione complessiva: $2\,Fe(s) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$ **(A)**

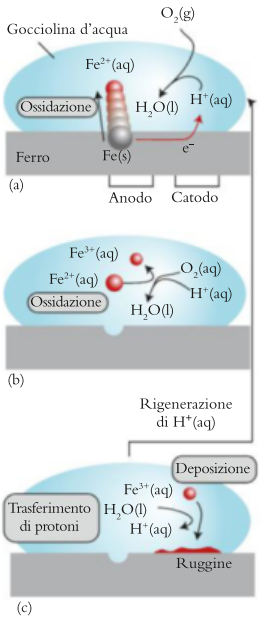


Figura 6N.3 Il meccanismo di formazione della ruggine in una goccia di acqua. (a) L'ossidazione del ferro si verifica in posizione non esposta all'ossigeno dell'aria. La superficie metallica funge da anodo di una microcella galvanica, mentre il metallo posto al margine esterno della goccia agisce da catodo. (b) L'ulteriore ossidazione di Fe^{2+} fornisce ioni Fe^{3+}. (c) Mentre gli ioni ossido si combinano con ioni Fe^{3+} depositando ruggine, H_2O cede protoni, che vengono riciclati come indicano le linee punteggiate.

Gli elettroni sottratti al metallo da tale ossidazione possono essere reintegrati da un'altra parte del metallo conduttore, in particolare dal ferro sottostante alla regione povera di ossigeno al centro della goccia. Gli atomi di ferro qui situati cedono i loro elettroni a quelli disposti al margine della goccia, formano ioni Fe^{2+} e si spostano nell'acqua circostante. Il processo porta alla formazione di minuscole cavità sulla superficie del ferro. Gli ioni Fe^{2+} si ossidano poi ulteriormente a Fe^{3+} a opera dell'ossigeno disciolto:

$$2\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,e^-$$

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Reazione complessiva: $2\,Fe^{2+}(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$ (**B**)

Questi ioni precipiteranno sotto forma di ossido di ferro(III) idrato, $Fe_2O_3{\cdot}H_2O$, la sostanza marrone insolubile che, nella sua forma impura chiamiamo *ruggine*. Si può ammettere che gli ioni ossido derivino dalla deprotonazione dell'acqua e formino immediatamente il solido idrato precipitando insieme con gli ioni Fe^{3+} prodotti dalla reazione B

$$4\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,H^+(aq) + Fe_2O_3{\cdot}H_2O(s) \qquad (\mathbf{C})$$

Questo passaggio ricostituisce gli ioni $H^+(aq)$ necessari ai fini della reazione A, perciò gli ioni idrogeno fungono da catalizzatori. L'allontanamento degli ioni Fe^{3+} dalla soluzione spinge la reazione in avanti. Il processo complessivo coincide con la somma delle reazioni A, B e C:

$$2\,Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3{\cdot}H_2O(s)$$

Quando contiene ioni disciolti l'acqua diviene un conduttore migliore, e la formazione della ruggine viene accelerata. È questa una delle ragioni per cui l'aria salmastra delle città costiere e il sale adoperato per liberare dal ghiaccio le autostrade danneggiano tanto il metallo esposto.

Poiché la corrosione ha natura elettrochimica, la si può combattere utilizzando le conoscenze in fatto di reazioni redox. Il modo più semplice di impedire la corrosione consiste nel proteggere la superficie del metallo dall'esposizione all'aria e all'acqua mediante la verniciatura. Un metodo che assicura maggiore protezione è la **galvanizzazione**, cioè il rivestimento del metallo con una pellicola di zinco priva di interruzioni (Figura 6N.4). Lo zinco si situa nella serie elettrochimica al di sotto del ferro, quindi, se un'incisione espone il metallo sottostante, lo zinco, riducente più forte, cederà elettroni al ferro, e la conseguenza è che a ossidarsi sarà proprio lo zinco anziché il ferro. Lo zinco, di per sé, sopravvive all'esposizione in pellicola continua perché è **passivato**, cioè protetto nei confronti dell'ulteriore reazione, da un ossido resistente. In generale ogni ossido che prenda più spazio del metallo che sostituisce agirà da **ossido protettivo**, cioè da ossido atto a proteggere il metallo dall'ulteriore ossidazione. Zinco e cromo danno luogo entrambi a ossidi di bassa densità capaci di proteggere il ferro dall'ossidazione. L'alluminio viene passivato da un sottile strato di allumina, Al_2O_3, che si forma quando il metallo viene esposto all'ambiente. L'*alluminio anodizzato* è rivestito da uno spesso strato di ossido di alluminio, che viene fatto depositare per elettrolisi (Capitolo 6O), ed è spesso colorato vivacemente (Figura 6N.5).



Figura 6N.4 Le travi di acciaio vengono galvanizzate immergendole in un bagno di zinco fuso. (the palms/Shutterstock.)

Non è possibile galvanizzare grandi strutture metalliche quali le navi, le condutture interrate, i serbatoi di benzina e i ponti, ma in tal caso si può ricorrere



Figura 6N.5 L'alluminio viene protetto dall'ossidazione per mezzo dell'elettrodeposizione di allumina, Al_2O_3, sulla sua superficie. L'allumina può essere colorata con un'ampia gamma di colori. (© 1993 Paul Silverman-Fundamental Photographs.)

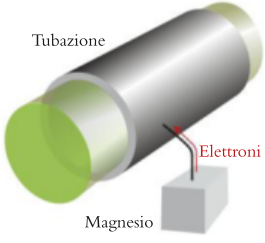


Figura 6N.6 Nel caso della protezione catodica di una conduttura sotterranea o di altra grande costruzione metallica, il manufatto viene collegato con una serie di blocchi metallici interrati, per esempio di magnesio o di zinco. Gli anodi sacrificali (nell'illustrazione il blocco di magnesio) forniscono elettroni alla conduttura (il catodo della cella) preservandola dall'ossidazione.

alla **protezione catodica**, la protezione elettrochimica di un oggetto di metallo mediante il suo collegamento a un metallo più fortemente riducente. Per esempio, si può interrare nel suolo umido un blocco di un metallo con un potere riducente maggiore del ferro, in genere magnesio o zinco, e collegarlo con la conduttura sotterranea (Figura 6N.6). Si ossiderà di preferenza il magnesio (o lo zinco), che fornirà elettroni al ferro per ridurre l'ossigeno. Il blocco, detto **anodo sacrificale**, proteggerà la conduttura e sarà sostituibile senza eccessiva spesa. Per ragioni analoghe le automobili dispongono generalmente di sistemi di messa a terra negativi come parte del circuito elettrico, il che vuol dire che la massa del veicolo è collegata con l'anodo della batteria. Il decadimento dell'anodo della batteria è il prezzo pagato per conservare il veicolo.

Un modo comune per proteggere le carrozzerie delle automobili e dei camion consiste nel rivestirle mediante **elettrodeposizione cationica**. In questo processo un *primer* resistente alla corrosione è depositato elettrochimicamente sul corpo dell'automobile, che funge da catodo per il processo. Per molti anni questa protezione dall'ossidazione si è realizzata con l'ossido di piombo(IV). La tossicità del piombo e le preoccupazioni inerenti l'inquinamento ambientale hanno stimolato la ricerca di metalli da usare in alternativa a questo nei rivestimenti mediante elettrodeposizione cationica. Recentemente si è scoperto che anche l'ossido di ittrio offre resistenza alla corrosione ed è due volte più efficace del piombo. Inoltre l'ittrio non è tossico e il suo ossido è una ceramica, quindi è insolubile in acqua e non si disperde nell'ambiente attraverso i corsi d'acqua.

Autoesame 6N.4A Quale dei procedimenti che seguono serve a proteggere dalla corrosione una bacchetta di ferro immersa nell'acqua? (a) Diminuzione della concentrazione di ossigeno nell'acqua; (b) verniciatura della bacchetta.
[*Risposta*: Tutti e due]

Autoesame 6N.4B Quale dei seguenti elementi è in grado di agire da anodo sacrificale nei confronti del ferro? (a) rame; (b) alluminio; (c) stagno.

La corrosione del ferro risulta accelerata dalla presenza dell'ossigeno, dell'umidità e del sale. La si può inibire rivestendo la superficie con una vernice o con una pellicola di zinco oppure ricorrendo alla protezione catodica.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato in che modo le celle galvaniche possono essere impiegate per misurare le concentrazioni ioniche in soluzione e per determinare le costanti di equilibrio. Avete visto inoltre, con l'ausilio dell'equazione di Nernst, come varia il potenziale di cella al variare della composizione di quest'ultima, espressa dal quoziente di reazione Q. Avete appreso, infine, come si verifica la corrosione, cioè l'ossidazione indesiderata dei metalli, e avete esaminato alcuni modi per prevenirla.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare una costante di equilibrio a partire dalla misura di un potenziale di cella e dalle tabelle dei potenziali standard («In pratica…» 6N.1 ed Esempio 6N.1).
- ☐ **2.** Prevedere un potenziale di cella in condizioni non standard utilizzando l'equazione di Nernst (Esempio 6N.2).
- ☐ **3.** Servirsi dell'equazione di Nerst e del valore misurato del potenziale di cella per determinare la concentrazione di uno ione in soluzione (Esempio 6N.3).
- ☐ **4.** Spiegare il processo della corrosione e descrivere alcuni modi per prevenirlo (Paragrafo 6N.4).

CAPITOLO 6N Esercizi

Per quanto concerne gli esercizi seguenti, salvo che non si specifichi altrimenti, presupponete che la temperatura sia di 25 °C (298 K).

6N.1 Determinate le costanti di equilibrio delle seguenti reazioni:
(a) $Mn(s) + Ti^{2}(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $In^{3+}(aq) + U^{3+}(aq) \rightleftharpoons In^{2+}(aq) + U^{4+}(aq)$

6N.2 Determinate le costanti di equilibrio delle seguenti reazioni:
(a) $2\,Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$
(b) $2\,Cr(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,Cr^{2+}(aq) + 4\,OH^-(aq)$

6N.3 Determinate il potenziale per ognuna delle seguenti celle:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\text{ bar})|HCl(aq, 0{,}075\text{ M})||HCl(aq, 1{,}0\text{ mol}\cdot L^{-1})|H_2(g, 1{,}0\text{ bar})|Pt(s)$
(b) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 0{,}37\text{ mol}\cdot L^{-1})||Ni^{2+}(aq, 0059\text{ mol}\cdot L^{-1})|Ni(s)$
(c) $Pt(s)|Cl_2(g, 250\text{ Torr})|HCl(aq, 1{,}0\text{ mol}\cdot L^{-1})||HCl(aq, 0{,}85\text{ mol}\cdot L^{-1})|H_2(g, 125\text{ Torr})|Pt(s)$
(d) $Sn(s)|Sn^{2+}(aq, 0{,}277\text{ mol}\cdot L^{-1})||Sn^{4+}(aq, 0{,}867\text{ mol}\cdot L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0{,}55\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pt(s)$

6N.4 Determinate il potenziale di ognuna delle seguenti celle:
(a) $Cr(s)|Cr^{3+}(aq, 0{,}37\text{ mol}\cdot L^{-1})||Pb^{2+}(aq, 9{,}5\times10^{-3}\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pb(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 2{,}0\text{ bar})|H^+(pH = 3{,}5)||Cl^-(aq, 0{,}75\text{ mol}\cdot L^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$
(c) $C(gr)|Sn^{4+}(aq, 0{,}059\text{ mol}\cdot L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0{,}059\text{ mol}\cdot L^{-1})||Fe^{3+}(aq, 0{,}15\text{ mol}\cdot L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0{,}15\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pt(s)$
(d) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq, 0{,}025\text{ mol}\cdot L^{-1})||Cl^-(aq, 0{,}67\text{ mol}\cdot L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$

6N.5 In ognuna delle celle sotto indicate determinate la quantità incognita:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\text{ bar})|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1{,}0\text{ mol}\cdot L^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$, $E_{cell} = +0{,}33\,V$.
(b) $C(gr)|Cl_2(g, 1{,}0\text{ bar})|Cl^-(aq, ?)||MnO_4^-(aq, 0{,}010\text{ mol}\cdot L^{-1}), H^+(pH = 4{,}0), Mn^{2+}(aq, 0{,}10\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pt(s)$, $E_{cell} = -0{,}30\,V$.

6N.6 In ognuna delle celle sotto indicate determinate la quantità incognita:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\text{ bar})|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1{,}0\text{ mol}\cdot L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$, $E_{cell} = +0{,}47\,V$.
(b) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Ni^{2+}(aq, 0{,}20\text{ mol}\cdot L^{-1})|Ni(s)$, $E_{cell} = +0{,}045\,V$.

6N.7 Calcolate E_{cell} per ognuna delle seguenti celle a concentrazione:
(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 0{,}0010\text{ mol}\cdot L^{-1})||Cu^{2+}(aq, 0{,}010\text{ mol}\cdot L^{-1})|Cu(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 1\text{ bar})|H^+(aq, pH = 4{,}0)||H^+(aq, pH = 3{,}0)|H_2(g, 1\text{ bar})|Pt(s)$

6N.8 Determinate la concentrazione incognita dello ione per ognuna delle seguenti celle:
(a) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0{,}10\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pb(s)$, $E_{cell} = +0{,}050\,V$.
(b) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq, 0{,}10\text{ mol}\cdot L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 1{,}0\text{ mol}\cdot L^{-1})||Fe^{3+}(aq, ?), Fe^{2+}(aq, 0{,}0010\text{ mol}\cdot L^{-1})|Pt(s)$, $E_{cell} = +0{,}14\,V$.

6N.9 Si collega un elettrodo di stagno in $Sn(NO_3)_2(aq)$ 0,015 M con un elettrodo a idrogeno nel quale la pressione di H_2 è 1,0 bar. Posto che il potenziale di cella sia 0,061 V a 25 °C, quale sarà il pH dell'elettrolita all'elettrodo a idrogeno?

6N.10 Si collega un elettrodo di piombo in $Pb(NO_3)_2(aq)$ 0,010 M con un elettrodo a idrogeno nel quale la pressione di H_2 è 1,0 bar. Posto che il potenziale di cella sia 0,078 V a 25 °C, quale sarà il pH dell'elettrolita all'elettrodo a idrogeno?

6N.11 (a) Servendovi dei dati riportati dall'Appendice 2B, calcolate il prodotto di solubilità di Hg_2Cl_2. (b) Confrontate questa grandezza con il valore riportato nella Tabella 6I.1 e commentate la differenza.

6N.12 (a) Il potenziale standard di riduzione di Ag_2CrO_4 ad Ag(s) e ioni cromato è +0,446 V. Formulate la semireazione relativa alla riduzione del cromato d'argento. (b) Utilizzando i dati della parte (a) e dell'Appendice 2B, calcolate il prodotto di solubilità di $Ag_2CrO_4(s)$.

6N.13 Calcolate il quoziente di reazione, Q, per le seguenti reazioni di cella, dati i valori sperimentali del potenziale di cella. Bilanciate le equazioni chimiche utilizzando i minimi coefficienti interi.
(a) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq)|C(gr)$, $E_{cell} = +1{,}33\,V$.
(b) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq), H^+(aq), Cr^{3+}(aq)|Pt(s)$, $E_{cell} = +0{,}10\,V$.

6N.14 Calcolate il quoziente di reazione, Q, per le seguenti reazioni di cella, dati i valori sperimentali del potenziale di cella. Bilanciate le equazioni chimiche utilizzando i minimi coefficienti interi.
(a) $Ag(s)|Ag^+(aq)||ClO_4^-(aq), H^+(aq), ClO_3^-(aq)|Pt(s)$, $E_{cell} = +0{,}40\,V$.
(b) $C(gr)|Cl_2(g)|Cl^-(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$, $E_{cell} = 0{,}00\,V$.

6N.15 Calcolate il potenziale di una cella costituita da due elettrodi di nichel. L'elettrolita presente in uno dei compartimenti è $Ni(NO_3)_2$(aq) 1,0 M. Nell'altro compartimento, alla soluzione di $Ni(NO_3)_2$ è stato aggiunto NaOH fino ad avere pH = 11,0 a 298 K. Vedi Tabella 6I.1.

6N.16 Una cella è costituita da due elettrodi di piombo. L'elettrolita presente in una delle due semicelle è $Pb(NO_3)_2$(aq) 1,0 M. Nell'altro compartimento, alla soluzione di $Pb(NO_3)_2$ è stato aggiunto NaI fino a che non si è formato un precipitato giallo e la concentrazione degli ioni I^- non è diventata 0,050 mol $\cdot L^{-1}$. Il potenziale di questa cella è 0,155 V a 298 K. (a) Calcolate la concentrazione degli ioni Pb^2+ nella seconda semicella. (b) Calcolate il prodotto di solubilità di PbI_2.

6N.17 Considerate la cella $Ag(s)|Ag^+(aq, 5{,}0\ mmol\cdot L^{-1})\|Ag^+(aq, 0{,}15\ mol\cdot L^{-1})|Ag(s)$. Questa cella può compiere lavoro? In caso affermativo, qual è il lavoro massimo ottenibile (per mole di Ag)?

6N.18 Considerate la cella $Ag(s)|Ag^+(aq, 3{,}6\ mmol\cdot L^{-1})\|Pb^{2+}(aq, 0{,}25\ mol\cdot L^{-1})|Pb(s)$. (a) Può compiere lavoro? In caso affermativo, qual è il lavoro massimo ottenibile (per mole di Pb)? (b) Qual è il valore di ΔH per la reazione di cella (usate le entalpie standard di formazione) e quale il segno di ΔS?

6N.19 Supponete che per la Tabella 6M.1 l'elettrodo di riferimento fosse quello a calomelano standard, $Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-([Cl^-] = 1{,}00\ mol\cdot L^{-1})$ con il suo $E°$ posto uguale a 0. Nell'ambito di questo sistema, quale sarebbe il potenziale (a) dell'elettrodo standard a idrogeno; (b) della coppia redox Cu^{2+}/Cu?

6N.20 Considerate il quesito posto nell'Esercizio 6N.19, salvo che si adoperi l'elettrodo a calomelano saturo anziché quello standard (invece di avere $[Cl^-] = 1{,}00\ mol\cdot L^{-1}$, la soluzione è satura di KCl). In che modo questa sostituzione modificherebbe le risposte date all'esercizio 6N.19? La solubilità di KCl è 35 g $\cdot$(100 mL $H_2O)^{-1}$.

6N.21 (a) Qual è la formula chimica approssimata della ruggine? (b) Qual è l'ossidante nella formazione della ruggine? (c) In che modo la presenza del sale accelera il processo?

6N.22 (a) Qual è la soluzione elettrolitica nella formazione della ruggine? (b) In che modo gli oggetti di acciaio (ferro) risultano protetti dalla galvanizzazione e dagli anodi sacrificali? (c) Suggerite due metalli che si potrebbero adoperare in luogo dello zinco per galvanizzare il ferro.

6N.23 (a) Suggerite due metalli che si potrebbero utilizzare per la protezione catodica di una conduttura al titanio. (b) Quali fattori, oltre alla posizione relativa lungo la serie elettrochimica, occorre considerare nella pratica? (c) Spesso nelle condutture domestiche si connettono tubi di rame con tubi di ferro. Qual è il possibile effetto del rame sul ferro nelle condutture?

6N.24 (a) Si può adoperare l'alluminio per la protezione catodica di un serbatoio di acciaio interrato? (b) Quali, tra i metalli zinco, argento, rame e magnesio, non sono utilizzabili come anodi sacrificali per proteggere una conduttura sotterranea in ferro? Spiegate le ragioni della risposta. (c) Qual è la soluzione elettrolitica per la protezione catodica di una conduttura sotterranea da parte di un anodo sacrificale?

CAPITOLO 60
L'elettrolisi

In che modo le reazioni sono impiegate per produrre elettricità?

Come si usa una corrente elettrica per far avvenire una reazione?

Come si riportano i potenziali di cella?

Capitolo 6L Le celle galvaniche → **Capitolo 6O** L'elettrolisi ← **Capitolo 6M** I potenziali standard

Le reazioni redox caratterizzate da energia libera di reazione positiva non sono spontanee, ma le si può fare svolgere con l'ausilio della corrente elettrica. Per esempio, il fluoro non è isolabile con alcuna reazione chimica comune. Solo nel 1886 il chimico francese Henri Moissan trovò il modo di indurre forzatamente la formazione del fluoro inviando una corrente elettrica attraverso una miscela fusa anidra di fluoruro di potassio e di fluoruro di idrogeno. Industrialmente, il fluoro si produce tuttora con questo processo.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? L'elettrolisi è impiegata per produrre metalli dai loro sali e per purificarli. Per il trattamento quantitativo dell'elettrolisi, i chimici devono conoscere l'intensità della corrente e il tempo necessario per produrre una data quantità di materiale.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dovete conoscere i potenziali di cella (Capitoli 6L e 6M) e le relazioni stechiometriche (*Fondamenti* L).

60.1 Le celle elettrolitiche

La **cella elettrolitica** è una cella elettrochimica nella quale ha luogo l'elettrolisi. La disposizione dei componenti nelle celle elettrolitiche differisce da quella delle celle galvaniche. Di norma i due elettrodi condividono lo stesso compartimento, l'elettrolita è uno solo e le concentrazioni, come le pressioni, sono ben lontane dai valori standard. Come in tutte le celle elettrochimiche la corrente viene trasportata attraverso l'elettrolita dagli ioni presenti. Per esempio, quando si raffina il rame elettroliticamente, l'anodo è costituito da rame impuro, mentre il catodo da rame puro e l'elettrolita è una soluzione acquosa di $CuSO_4$. Mentre gli ioni Cu^{2+} in soluzione migrano verso il catodo dove si riducono depositandosi come atomi di rame, altri ioni Cu^{2+} si formano per ossidazione del rame metallico all'anodo.

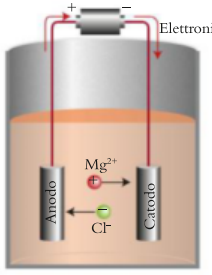
Riflessione Quali impurezze metalliche non possono essere eliminate durante la raffinazione del rame mediante elettrolisi?

La Figura 60.1 illustra schematicamente la disposizione di una cella elettrolitica adoperata per produrre industrialmente il magnesio metallico da cloruro di magnesio fuso (si tratta del *processo Dow*). Come nella cella galvanica, l'ossidazione ha luogo all'anodo e la riduzione al catodo e gli elettroni completano il circuito viaggiando lungo il cavo esterno. Dall'anodo al catodo, i cationi migrano attraverso l'elettrolita verso il catodo e gli anioni verso l'anodo. A differenza, però, della cella galvanica, che genera corrente elettrica, qui la corrente deve essere fornita da una sorgente di energia elettrica esterna, che permette alla reazione di aver luogo. La conseguenza è che viene imposta l'ossidazione a un elettrodo e la riduzione all'altro. Per fare un esempio, nel processo Dow si fanno svolgere le seguenti semireazioni:

$$\text{reazione anodica: } 2\,Cl^-(\text{fus}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$
$$\text{reazione catodica: } Mg^{2+}(\text{fus}) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(l)$$

dove «fus» sta per sale fuso, che serve da elettrolita. Le batterie ricaricabili (accumulatori) agiscono da celle galvaniche quando compiono lavoro e da celle elettrolitiche quando vengono ricaricate.

O Contrariamente a quanto accade in una cella galvanica, in una cella elettrolitica l'anodo (sede dell'ossidazione) si contrassegna con + e il catodo (sede della riduzione) si contrassegna con –. Il segno + indica che l'elettrodo sta strappando via elettroni dalla specie elettroattiva che viene ossidata.



Ossidazione: $2\,Cl^-(\text{fus}) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

Riduzione: $Mg^{2+}(\text{fus}) + 2\,e^- \rightarrow Mg(s)$

Figura 60.1 Rappresentazione schematica della cella elettrolitica usata nel processo Dow per la produzione del magnesio. L'elettrolita è cloruro di magnesio fuso. Gli ioni cloruro si ossidano a cloro gassoso all'anodo, mentre gli ioni magnesio si riducono a magnesio metallico al catodo.

Per promuovere una reazione nel verso in cui non è spontanea, la sorgente esterna deve generare una differenza di potenziale maggiore di quella che deriverebbe dalla reazione inversa. Per esempio, dato che

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E_{cell} = +1{,}23\,V \text{ a pH} = 7, \text{ spontanea}$$

per realizzare la reazione inversa non spontanea

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad E_{cell} = -1{,}23\,V \text{ a pH} = 7, \text{ non spontanea}$$

in condizioni standard (con l'eccezione della concentrazione di H^+, che è 10^{-7} mol·L^{-1} in acqua pura a 298 K) si devono applicare perlomeno 1,23 V forniti dalla sorgente esterna, allo scopo di avere il sopravvento sulla spinta naturale della reazione a svolgersi nell'altro verso. In pratica, per invertire la reazione e farla svolgere a velocità significativa, la differenza di potenziale applicata deve essere in genere consistentemente più elevata del potenziale di cella. L'ulteriore differenza di potenziale, che varia a seconda del tipo di elettrodo, si definisce **sovrapotenziale** (o *sovratensione*). Per gli elettrodi di platino il sovrapotenziale relativo alla produzione di idrogeno e di ossigeno è di circa 0,6 V, quindi, per elettrolizzare l'acqua utilizzando elettrodi di platino occorrono di fatto circa 1,8 V (0,6 V + 1,23 V). L'idrogeno è un combustibile «pulito», e buona parte dell'attuale ricerca dedicata alle celle elettrochimiche si basa sui tentativi di ridurre il sovrapotenziale e, conseguentemente, di accrescere il rendimento dei processi elettrolitici come quelli che producono questo gas.

Nell'effettuare un'elettrolisi in soluzione occorre considerare la possibilità che altre specie presenti si possano ossidare o ridurre per effetto della corrente elettrica. Supponiamo, per esempio, di volere elettrolizzare l'acqua per trarne idrogeno e ossigeno. Per invertire la semireazione

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\,V \text{ a pH} = 7$$

e provocare l'ossidazione dell'acqua, è necessario applicare una differenza di potenziale di almeno 0,82 V.

L'acqua pura non trasporta la corrente perché la concentrazione di ioni (H_3O^+ e OH^-) in essa contenuti è molto bassa. È quindi necessario aggiungere un soluto ionico i cui componenti ionici siano meno suscettibili dell'acqua di essere ossidati o ridotti. Supponiamo che il sale aggiunto sia il cloruro di sodio. Quando sono presenti ioni Cl^- a 1 mol·L^{-1} è possibile che siano essi a ossidarsi anziché l'acqua? Dalla Tabella 6M.1 il potenziale standard relativo alla riduzione del cloro è 1,36 V:

$$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +1{,}36\,V$$

Per invertire la reazione e ossidare gli ioni cloruro sarebbe necessario fornire almeno 1,36 V. Visto che per indurre l'ossidazione dell'acqua bastano 0,82 V ma occorrono 1,36 V per forzare l'ossidazione di Cl^-, sembra che il prodotto all'anodo debba essere l'ossigeno. Si è detto però che il sovrapotenziale richiesto dalla produzione dell'ossigeno può essere molto elevato, e in pratica si potrebbe produrre contemporaneamente anche il cloro. Al catodo si vuole che avvenga la semireazione

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E = +1{,}41\,V \text{ a pH} = 7$$

Poiché il potenziale richiesto dalla riduzione del sodio è di gran lunga più alto (+2,71 V), al catodo si produrrà l'idrogeno e non il sodio metallico.

ESEMPIO 6D.1 **Stabilire quali specie sono destinate a prodursi a un elettrodo**

Lo iodio è un elemento essenziale per la salute della tiroide. L'acqua marina contiene quantità in tracce di ioduro, e state valutando se sia possibile purificare l'elemento mediante elettrolisi di soluzioni di ioduro. A tale scopo, dovete sapere se a bassi potenziali si ossiderà lo ioduro oppure l'acqua. Supponete di elettrolizzare una soluzione acquosa a pH = 7 contenente ioni I^- a 1 mol·L^{-1}. All'anodo sarà prodotto O_2 o I_2?

STRATEGIA Si stabilisce qual è l'ossidazione che richiede un potenziale più basso; quindi, posto che i sovrapotenziali siano simili, quella coppia redox si ossiderà in via preferenziale.

RISOLUZIONE

Si trova il potenziale standard di $I_2(s)$ nella Tabella 6M.1 o nell'Appendice 2B.

$$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}54\,V$$

Si trova il potenziale standard (ma a pH = 7) di $O_2(g)$ nella Tabella 6M.1 o nell'Appendice 2B.

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\,V \text{ a pH} = 7$$

Dai potenziali, è evidente che in condizioni standard e a pH = 7 per ossidare I^- occorrono almeno 0,54 V e che per ossidare l'acqua occorrono almeno 0,82 V.

In definitiva, posto che il valore del sovrapotenziale sia simile nei due casi, è prevedibile che si ossidino gli ioni I^- piuttosto che l'acqua.

Autoesame 6O.1A Prevedete quali sono i prodotti risultanti dall'elettrolisi di $AgNO_3(aq)$ 1 M.

[*Risposta*: Al catodo, Ag; all'anodo, O_2]

Autoesame 6O.1B Prevedete i prodotti risultanti dall'elettrolisi di NaBr(aq) 1 M.

Esercizi correlati 6O.3, 6O.4

Il potenziale assicurato alla cella elettrolitica deve essere perlomeno uguale a quello della reazione di cella che si desidera invertire. Se in soluzione è presente più di una specie riducibile, sarà ridotta di preferenza quella con il potenziale di riduzione maggiore. Lo stesso principio vale per l'ossidazione.

6O.2 I prodotti dell'elettrolisi

Il calcolo della quantità di prodotto formata durante l'elettrolisi si basa sulle osservazioni compiute da Michael Faraday (Figura 6O.2) e riassunte – in un linguaggio più moderno rispetto a quello che usava lui – come segue.

> **Legge dell'elettrolisi di Faraday**: la quantità di prodotto formato o di reagente consumato dalla corrente elettrica è stechiometricamente equivalente alla quantità di elettroni fornita.

Per esempio, il rame si raffina elettroliticamente usando come anodo della cella elettrolitica una forma impura di rame metallico detta «*rame blister*» (Figura 6O.3). La sorgente di elettricità promuove l'ossidazione del rame blister a ioni rame(II), Cu^{2+}, che si riducono poi a rame metallico una volta giunti sul catodo secondo la reazione $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$. Per calcolare la quantità di Cu che si forma utilizzando una data quantità di elettroni si scrive il rapporto molare derivante dalla semireazione, 2 mol $e^- \triangleq$ 1 mol Cu, e poi si converte la quantità di elettroni in quantità di atomi di rame. Per esempio, se sono stati fornite 4,0 mol e^-, si ha:

$$\text{quantità di Cu(mol)} = (4{,}0\text{ mol } e^-) \times \frac{1\text{ mol Cu}}{2\text{ mol } e^-} = 2{,}0\text{ mol Cu}$$



Figura 6O.2 Michael Faraday (1791-1867). (© Hi-Story/Alamy.)

Autoesame 6O.2A Quale quantità (in moli) di Al(s) si può ricavare da Al_2O_3 fornendo 4,5 mol e^-?

[*Risposta*: 1,5 mol Al]

Autoesame 6O.2B Quale quantità (in moli) di Cr(s) si può ricavare da CrO_3 fornendo 12,0 mol e^-?

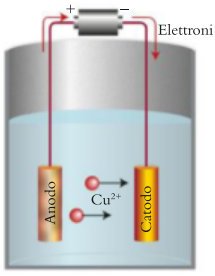
La quantità, Q, di elettricità passata attraverso la cella elettrolitica si misura in coulomb, ed è determinata dall'intensità di corrente, I, e dal tempo, t, durante il quale essa è fluita:

$$\text{carica fornita (C)} = \text{intensità di corrente (A)} \times \text{tempo (s)} \quad \text{ossia } Q = It \quad (1)$$

Per esempio, essendo 1 A·s = 1 C, se si fanno fluire 2,00 A per 125 s, la carica fornita alla cella è

$$Q = (2{,}00\text{ A}) \times (125\text{ s}) = 250\text{ A·s} = 250\text{ C}$$

In questo contesto Q è la carica fornita, da non confondere con il quoziente di reazione!



Ossidazione: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$

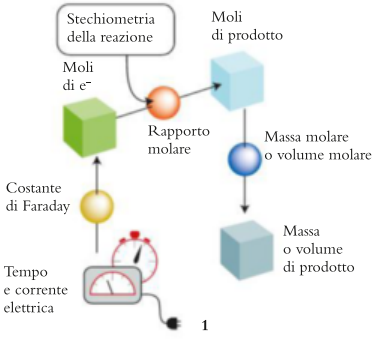
Riduzione: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

Figura 6O.3 Rappresentazione schematica del processo elettrolitico usato per raffinare il rame. L'anodo è costituito dal rame impuro. Gli ioni Cu^{2+} prodotti dall'ossidazione dell'anodo migrano verso il catodo, dove sono ridotti a rame metallico puro. Un apparato simile è impiegato per galvanizzare gli oggetti. VideoLab 6O.3

Per determinare la quantità di elettroni fornita da una certa corrente, si utilizza la costante di Faraday, F, la quantità di carica coincidente con una mole di elettroni (Capitolo 6L). Poiché la carica fornita è $Q = nF$, dove n è la quantità di elettroni (espressa in moli), segue che

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{It}{F} \qquad (2)$$

Allora, se l'intensità di corrente e il tempo di flusso sono noti, si può determinare la quantità di elettroni forniti. Combinando tale quantità con il rapporto molare tratto dalla stechiometria della reazione elettrodica, si riesce a convertire la quantità di elettroni forniti in quantità di prodotto (vedi **1**).



IN PRATICA... **6O.1 Come prevedere il risultato dell'elettrolisi**

Il fondamento concettuale

Il numero degli elettroni richiesti per ridurre una specie è correlato con i coefficienti stechiometrici che figurano nella semireazione di riduzione, e altrettanto è vero riguardo all'ossidazione. È possibile, allora, formulare una relazione stechiometrica tra la specie ossidata/ridotta e la quantità degli elettroni richiesti per svolgere la reazione. La quantità degli elettroni necessari si determina in base all'intensità di corrente e al tempo per il quale la corrente stessa è fluita.

Il procedimento

Per determinare la quantità di prodotto ottenibile:

Fase 1 Identificare la relazione stechiometrica tra gli elettroni e le specie in esame in base alla semireazione applicabile.

Fase 2 Calcolare la quantità (in moli) di elettroni fornita dall'Equazione 2, $n = It/F$. In base alla relazione stechiometrica della fase 1 convertire n in quantità di sostanza. Se occorre, usare la massa molare per convertire la quantità di sostanza in massa (o il volume molare per convertire in volume).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 6O.2.

Per determinare il tempo necessario a ottenere una data quantità di prodotto;

Fase 1 Identificare la relazione stechiometrica tra gli elettroni e le specie in esame in base alla semireazione applicabile.

Fase 2 Se necessario, applicare la massa molare per convertire la massa in quantità (in moli). In base alla relazione stechiometrica della fase 1 convertire la quantità di sostanza in quantità di elettroni fluiti, n (in moli).

Fase 3 Introdurre n, l'intensità di corrente e la costante di Faraday nell'Equazione 2 riordinandola in $t = Fn/I$ e risolvendo per il tempo.

Questo procedimento è illustrato nell'Esempio 6O.3.

ESEMPIO 6O.2 **Il calcolo della quantità di prodotto formato per elettrolisi**

Uno dei processi industriali che richiede maggior consumo di elettricità è la produzione di alluminio per elettrolisi del suo ossido disciolto nella criolite fusa (Na_3AlF_6). Siete un ingegnere e dovete prevedere quanto alluminio può essere prodotto grazie a questo processo. Determinate la massa di alluminio che una cella elettrolitica può produrre in 1,00 giorni (d) funzionando continuamente a $1{,}00 \times 10^5$ A. La criolite non reagisce.

PREVISIONE In questo processo industriale, con una corrente così elevata che agisce per un tempo così lungo, dovremmo attenderci una produzione di molti chilogrammi di alluminio.

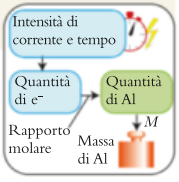
STRATEGIA Si applica il primo procedimento descritto nell'inserto «In pratica…» 6O.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si scrive la semireazione di riduzione e si trova la quantità di elettroni richiesta per ridurre 1 mol di ioni Al^{3+} ad alluminio metallico:

$$Al^{3+}(fus) + 3\ e^- \longrightarrow Al(l) \qquad 3\ mol\ e^- \mathrel{\widehat{=}} 1\ mol\ Al$$

Fase 2 Da $m = nM$ e $n = It/F$, utilizzando $M(Al) = 26{,}98\ g{\cdot}mol^{-1}$, $3600\ s = 1\ h$, $24\ h = 1\ d$ e ricordando la relazione stechiometrica tra Al e gli elettroni:



$$m(Al) = n(e^-) \times \frac{1\ mol\ Al}{3\ mol\ e^-} \times \frac{26{,}98\ g\ Al}{1\ mol\ Al}$$

$$= \frac{\overbrace{(1{,}00 \times 10^5\ C{\cdot}s^{-1})}^{I} \times \overbrace{(24{,}0 \times 3600\ s)}^{t}}{\underbrace{9{,}65 \times 10^4\ C{\cdot}(mol\ e^-)^{-1}}_{F}} \times \frac{1\ mol\ Al}{3\ mol\ e^-} \times \frac{26{,}98\ g\ Al}{1\ mol\ Al}$$

$$= 8{,}05 \times 10^5\ g\ Al$$

CONCLUSIONE Come previsto, si ottiene una considerevole quantità di alluminio (805 kg). Il fatto che la produzione di 1 mol Al esiga 3 mol e^- chiarisce l'elevato consumo di elettricità caratteristico degli impianti di produzione dell'alluminio.

Autoesame 6O.3A Determinate la massa (in g) di magnesio metallico ottenibile dal cloruro di magnesio fuso usando una corrente di 7,30 A per 2,11 h. Quale volume di cloro gassoso a 25 °C e 1,00 atm si libererebbe all'anodo?

[*Risposta*: 6,98 g; 7,03 L]

Autoesame 6O.3B Quale massa di cromo metallico si otterrebbe dalla soluzione 1 M di CrO_3 in acido solforico diluito usando una corrente di 6,20 A per 6,00 ore?

Esercizi correlati 6O.5, 6O.6

ESEMPIO 6O.3 **Il calcolo del tempo necessario a produrre una data massa di prodotto**

Lavorate in uno stabilimento che produce rame per circuiti elettrici attraverso l'elettrolisi di soluzioni acide di $CuSO_4(aq)$. Un cliente ha ordinato una piccola quantità di rame ad altissima purezza, e dovete fargli sapere quanto tempo occorrerà per produrlo. Quante ore sono necessarie per depositare 25,00 g di rame metallico da $CuSO_4(aq)$ 1,00 M usando una corrente di 3,00 A?

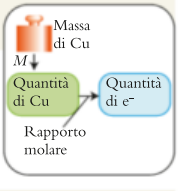
STRATEGIA Si applica il secondo procedimento illustrato dall'inserto «In pratica…» 6O.1.

RISOLUZIONE

Fase 1 Si trova la relazione stechiometrica tra gli elettroni e la specie di interesse a partire dalla semireazione di elettrolisi:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad 2\ mol\ e^- \mathrel{\widehat{=}} 1\ mol\ Cu.$$

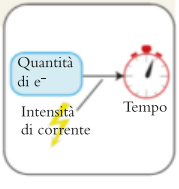
Fase 2 Per trovare $n(e^-)$, occorre convertire la massa di Cu nella quantità di Cu, e la quantità di Cu in una quantità di e^-, con tutte le quantità espresse in moli.



$$n(e^-) = (25{,}00\ g\ Cu) \times \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}54\ g\ Cu} \times \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cu} = \frac{25{,}00 \times 2}{63{,}54}\ mol\ e^-$$

$$= 0{,}786\ldots\ mol\ e^-$$

Fase 3 Si applica $t = Fn/I$ e si convertono i secondi in ore.



$$t = \frac{9{,}6485 \times 10^4\ C{\cdot}(mol\ e^-)^{-1}}{3{,}00\ C{\cdot}s^{-1}} \times 0{,}786\ldots\ mol\ e^- \times \frac{1\ h}{3600\ s} = 7{,}0\ h$$

Autoesame 6O.4A Determinate il tempo (in ore) richiesto per depositare elettroliticamente 7,00 g di magnesio metallico da cloruro di magnesio fuso usando una corrente di 7,30 A.

[*Risposta*: 2,12 h]

Autoesame 6O.4B Quante ore occorrono per depositare 12,00 g di cromo metallico dalla soluzione 1 M di CrO_3 in acido solforico diluito usando una corrente di 6,20 A?

Esercizi correlati 6O.7, 6O.8

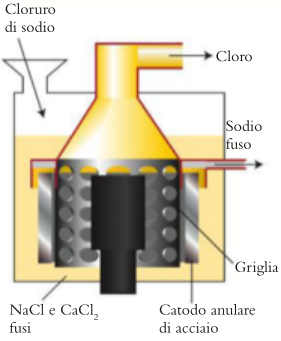


Figura 6O.4 Nel processo Downs si elettrolizza il cloruro di sodio fuso con un anodo di grafite (a livello del quale gli ioni Cl^- si ossidano a cloro) e un catodo di acciaio (a livello del quale gli ioni Na^+ si riducono a sodio metallico). Sodio e cloro vengono tenuti separati da cappe che circondano ciascun elettrodo. Per abbassare il punto di fusione del cloruro di sodio si aggiunge alla fusione il cloruro di calcio, in modo da poter operare a temperature meno dispendiose.

La quantità di prodotto di una reazione elettrolitica si calcola dalla stechiometria della semireazione, dall'intensità di corrente elettrica e dal tempo di flusso di quest'ultima.

6O.3 Le applicazioni dell'elettrolisi

Abbiamo già citato la raffinazione del rame e l'estrazione elettrolitica di alluminio, magnesio e fluoro. Un'altra importante applicazione industriale dell'elettrolisi è la produzione del sodio metallico con il *processo Downs*, l'elettrolisi del salgemma fuso (Figura 6O.4):

$$\text{reazione catodica: } 2\,Na^+(\text{fus}) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(\text{l})$$
$$\text{reazione anodica: } 2\,Cl^-(\text{fus}) \longrightarrow Cl_2(\text{g}) + 2\,e^-$$

Nel minerale salgemma il cloruro di sodio è abbondante, ma il solido non conduce l'elettricità necessaria affinché possa aver luogo l'elettrolisi, perché gli ioni sono vincolati alla loro posizione, quindi occorre che il cloruro di sodio venga preliminarmente fuso. Gli elettrodi della cella sono fatti di materiali inerti come per esempio il carbonio, e la cella è realizzata in modo da evitare il contatto tra il sodio e il cloro prodotti e il contatto di entrambi con l'aria. In una variante del processo Downs l'elettrolita è una soluzione acquosa di cloruro di sodio (vedi Capitolo 8C). I prodotti di questo *processo cloro-soda* sono cloro e idrossido di sodio in soluzione acquosa.

Riflessione Nel processo Downs si aggiunge $CaCl_2$ per ridurre il punto di fusione di NaCl. Perché allora al catodo non si produce calcio metallico?



Figura 6O.5 La cromatura conferisce eleganza e, nel contempo, protezione elettrochimica all'acciaio di questa motocicletta. La cromatura esige grandi quantità di elettricità, perché per produrre un solo atomo di cromo a partire dall'ossido di cromo(VI) occorrono ben sei elettroni. (© tbkmedia.de/Alamy.)

La **galvanoplastica** è la deposizione elettrolitica di una sottile pellicola metallica sulla superficie di un oggetto (Figura 6O.5). L'oggetto da placcare (metallico o di plastica ricoperta di grafite) costituisce il catodo e l'elettrolita è la soluzione acquosa di un sale che contiene il metallo da depositare; sul catodo si depositerà, appunto, il metallo grazie alla riduzione dei suoi ioni. I cationi destinati a ridursi possono provenire da un sale aggiunto oppure dall'ossidazione dell'anodo, che in tal caso sarebbe costituito dal metallo in questione.

Industrialmente si ricorre all'elettrolisi: per estrarre metalli dai rispettivi sali; per preparare il cloro, il fluoro e l'idrossido di sodio; per raffinare il rame e per effettuare operazioni di galvanoplastica.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che si possono far avvenire le reazioni redox non spontanee facendo passare una corrente attraverso una cella elettrolitica, e che la differenza di potenziale richiesta deve essere maggiore del potenziale di cella che produrrebbe la reazione inversa. Avete visto inoltre che la legge di Faraday, in forma di Equazione 2, può essere impiegata per correlare la quantità di prodotto formato alla durata dell'elettrolisi e all'intensità della corrente che è fluita.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Prevedere i prodotti dell'elettrolisi (Esempio 6O.1).

- **2.** Calcolare la quantità di prodotto che si forma durante un'elettrolisi («In pratica…» 6O.1 ed Esempio 6O.2).
- **3.** Determinare il tempo necessario per formare una data quantità di prodotto mediante elettrolisi («In pratica…» 6O.1 ed Esempio 6O.3).

CAPITOLO 6O Esercizi

Per questo gruppo di esercizi basate le risposte sui potenziali elencati nella Tabella 6M.1 o nell'Appendice 2B, a eccezione della riduzione e dell'ossidazione dell'acqua a pH = 7:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E = -0{,}42\,V \text{ a pH} = 7$$

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\,V \text{ a pH} = 7$$

Ignorate aspetti quali il sovrapotenziale.

6O.1 Si è sottoposta a elettrolisi una soluzione di $NiSO_4(aq)$ 1,0 M con l'impiego di elettrodi inerti. Scrivete (a) la reazione catodica; (b) la reazione anodica. (c) In assenza di sovrapotenziali agli elettrodi, qual è il potenziale minimo da fornire per dare inizio all'elettrolisi?

6O.2 Si è sottoposta a elettrolisi una soluzione di KBr(aq) 1,0 M con l'impiego di elettrodi inerti. Scrivete (a) la reazione catodica; (b) la reazione anodica. (c) In assenza di sovrapotenziali agli elettrodi, qual è il potenziale minimo da fornire per dare inizio all'elettrolisi?

6O.3 A pH = 7 si elettrolizzano soluzioni acquose 1,0 M di (a) Mn^{2+}; (b) Al^{3+}; (c) Ni^{2+}; (d) Au^{3+}. Per ciascuna soluzione, stabilite se al catodo sarà ridotto lo ione metallico oppure l'acqua.

6O.4 L'anodo di una cella elettrolitica è fatto di (a) Cr; (b) Pt; (c) Cu; (d) Ni. Posto che l'elettrolita sia costituito da una soluzione 1,0 M di ioni metallici ossidati a pH = 7, stabilite se all'anodo ha luogo l'ossidazione dell'elettrodo o quella dell'acqua.

6O.5 Attraverso una cella elettrolitica si fa fluire una quantità totale di carica di 4,5 kC. Determinate la quantità di sostanza prodotta caso per caso: (a) la massa (in grammi) di bismuto metallico da una soluzione di nitrato di bismuto; (b) il volume (in litri a 273 K e 1,00 atm) di gas idrogeno da una soluzione di acido solforico; (c) la massa di cobalto (in grammi) da una soluzione di cloruro di cobalto(III).

6O.6 Attraverso una cella elettrolitica si fa fluire una quantità totale di carica di 67,2 kC. Determinate la quantità di sostanza prodotta caso per caso: (a) la massa (in grammi) di argento metallico da una soluzione di nitrato d'argento; (b) il volume (in litri a 273 K e 1,00 atm) di gas cloro da una salamoia (soluzione concentrata di cloruro di sodio acquoso); (c) la massa di rame (in grammi) da una soluzione di cloruro di rame(II).

6O.7 (a) Quanto tempo occorre per depositare elettroliticamente 1,50 g di argento da una soluzione di nitrato d'argento con una corrente di 13,6 mA? (b) Usando la medesima corrente per lo stesso tempo, quale massa di rame si depositerebbe da una soluzione di solfato di rame(II)?

6O.8 Quale intensità di corrente occorre per depositare in 30,0 minuti 6,66 μg di oro da una soluzione acquosa di cloruro di oro(III)? (b) Quanto tempo è necessario per depositare 6,66 μg di cromo da una soluzione di bicromato di potassio usando una corrente di 100 mA?

6O.9 (a) Quale intensità di corrente occorre per produrre 8,2 g di cromo metallico da ossido di cromo(VI) nel corso di 24 h? (b) Quale intensità di corrente occorre per produrre, a parità di tempo, 8,2 g di sodio metallico da cloruro di sodio fuso?

6O.10 (a) Utilizzando una corrente di 324 mA per 15,0 h, quale volume (misurato in litri a 298 K e 1,0 atm) di fluoro gassoso si potrebbe produrre da una miscela fusa di fluoruri di potassio e di idrogeno? (b) Usando la medesima corrente per lo stesso tempo, quanti litri di ossigeno gassoso a 298 K e 1,0 atm produrrebbe l'elettrolisi dell'acqua?

6O.11 Elettrolizzando una soluzione di cloruro di rutenio per 500 s con una corrente di 120 mA, si sono depositati 31,0 mg di rutenio. Qual è il numero di ossidazione del rutenio nel cloruro utilizzato?

6O.12 Da una soluzione acquosa di nitrato di manganese una corrente di 350 mA, fluita per 13,7 h, ha prodotto 4,9 g di manganese. Qual è il numero di ossidazione del manganese nel nitrato utilizzato?

6O.13 Al catodo di una cella elettrolitica si deposita rame metallico a partire da 200 mL di una soluzione di solfato di rame(II). (a) A un elettrodo si generano ioni idronio. Si tratta dell'anodo o del catodo? (b) Quante moli di H_3O^+ si formano se alla cella viene applicata una corrente di 0,120 A per 30,0 h? (c) Se il pH della soluzione iniziale era 7,0, quale sarà il pH della soluzione al termine dell'elettrolisi? Assumete che il volume della soluzione resti costante.

6O.14 Thomas Edison dovette affrontare il problema di misurare l'elettricità consumata da ognuno dei suoi clienti. La sua soluzione fu un «coulombometro» a zinco, una cella elettrolitica nella quale la quantità di elettricità fluita si determina misurando la massa di zinco depositata. Solo una parte della corrente consumata dal cliente passava per il coulombometro. (a) Quale massa di zinco si depositerebbe in 1 mese (di 31 giorni) se nella cella fluisse con continuità una corrente di 1,0 mA? (b) Una possibile alternativa a questo sistema di misura consiste nel raccogliere l'idrogeno prodotto dall'elettrolisi e misurarne il volume. A parità di condizioni, quale volume si raccoglierebbe a 298 K e 1,00 bar? (c) Quale dei due metodi sarebbe quello più pratico?

6O.15 Supponiamo di disciogliere 2,69 g di un sale d'argento (AgX) in 550 mL di acqua. Con una corrente di 3,5 A sono occorsi 395,0 s per depositare tutto l'argento. (a) Qual era la percentuale in massa dell'argento nel sale? (b) Qual è la formula del sale?

6O.16 Si collegano in serie tre celle elettrolitiche contenenti rispettivamente soluzioni di $CuNO_3$, $Sn(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3$. Si fa passare attraverso di esse una corrente di 3,5 A fino a quando nella prima non si siano depositati 6,10 g di rame. (a) Quale massa di stagno e di ferro si sarà depositata? (b) Per quanto tempo sarà fluita la corrente?

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 6.

FOCUS 6 Esempio integrato online

Supponete di essere un geologo che studia l'erosione dei minerali e il suo impatto sul pH delle acque naturali e di aver iniziato a esaminare le proprietà della fluorite (fluoruro di calcio, CaF_2). Ricordando che il fluoruro è una base debole, costruite una cella elettrochimica che contribuisca a determinare la concentrazione delle specie disciolte in una soluzione satura di CaF_2. Una soluzione satura di CaF_2 è posta nell'elemento di sinistra di una cella galvanica, insieme a un elettrodo di platino. Nell'altro elemento, inserite un secondo elettrodo di platino immerso in una soluzione di HCl(aq) 0,10 M. Le due semicelle sono collegate tramite un ponte salino e si misura un potenziale di cella E_{cell} = + 0,365 V a 25 °C. Durante la misura, si osserva che fluisce una corrente molto piccola e che il potenziale è dovuto alla differenza tra le concentrazioni di H_3O^+ nei compartimenti destro e sinistro. Non avviene nessun'altra reazione elettrochimica.

Calcolate la concentrazione molare di tutte le specie solute nella soluzione di CaF_2. Dalla Tabella 6C.1, si ricava K_a = $3{,}5 \times 10^{-4}$ per HF, e dalla Tabella 6I.1 si ha $K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-11}$ per CaF_2. La cella e la corrispondente reazione di cella sono:

$$Pt(s)|H^+(aq, S)||H^+(aq, D)|Pt(s)$$

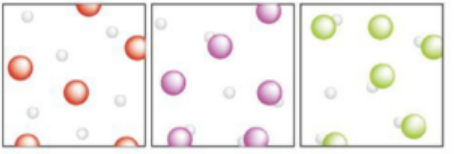
$$H^+(aq, D) \longrightarrow H^+(aq, S)$$

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 6 Esercizi

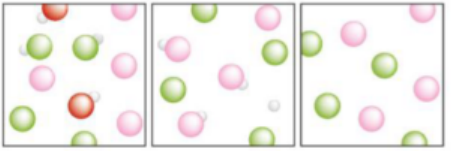
Per i valori di K_a e di K_b di acidi e basi deboli fate riferimento alle Tabelle 6C.1 e 6C.2.

6.1 Le figure sottostanti rappresentano i soluti nelle soluzioni di tre acidi (le molecole di acqua non sono mostrate, gli atomi di idrogeno e gli ioni idronio sono rappresentati mediante minuscole sfere grigie, le basi coniugate mediante sfere grandi colorate). (a) Quale dei tre acidi è un acido forte? (b) Quale acido ha la base coniugata più forte? (c) Quale acido ha il pK_a più grande? Spiegate le vostre risposte.



(1) (2) (3)

6.2 Le figure sottostanti rappresentano i soluti nelle soluzioni di tre sali (le molecole di acqua non sono mostrate, gli atomi di idrogeno e gli ioni idronio sono rappresentati mediante minuscole sfere grigie, gli ioni idrossido mediante sfere rosse e grigie, i cationi mediante sfere rosa e gli anioni mediante sfere verdi). (a) Quale sale ha come catione l'acido coniugato di una base debole? (b) Quale sale ha come anione la base coniugata di un acido debole? (c) Quale sale ha come anione la base coniugata di un acido forte? Spiegate le vostre risposte.

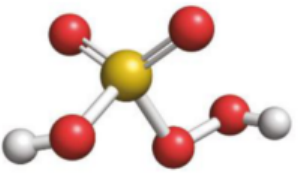


(1) (2) (3)

6.3 Calcolate l'entalpia di deprotonazione dell'acido formico a 25 °C, sapendo che K_a = $1{,}765 \times 10^{-4}$ a 20 °C e $1{,}768 \times 10^{-4}$ a 30 °C.

6.4 Quanti ioni idronio sono presenti in un istante qualsiasi in 100 mL di acqua pura a 25 °C?

6.5 Il perossido di idrogeno, H_2O_2, reagisce con il triossido di zolfo per formare l'acido perossimonosolforico, H_2SO_5, in una reazione acido-base di Lewis. (a) Scrivete l'equazione chimica della reazione. (b) Disegnate le strutture di Lewis di reagenti e prodotti (nel prodotto, un gruppo —OH dell'acido solforico è sostituito da un gruppo —OOH). (c) Identificate l'acido di Lewis e la base di Lewis.



6.6 Il monossido di diazoto, N_2O, reagisce con l'acqua per formare l'acido iponitroso, $H_2N_2O_2$(aq), secondo una reazione acido-base di Lewis. (a) Scrivete l'equazione chimica per la reazione. (b) Disegnate le strutture di Lewis per N_2O e $H_2N_2O_2$ (gli atomi sono legati nell'ordine HONNOH). (c) Identificate l'acido e la base di Lewis.

6.7 L'analisi per combustione di 1,200 g di un sale sodico anidro ha fornito 0,942 g CO_2, 0,0964 g H_2O e 0,246 g Na. La massa molare del sale è 112,02 g·mol^{-1}. (a) Qual è la formula chimica di questo sale? (b) Il sale contiene gruppi carbossilato ($—CO_2^-$) e gli atomi di carbonio sono legati tra loro. Rappresentate la struttura di Lewis dell'anione. (c) Successivamente si sono disciolti in acqua 1,50 g del sale sodico, diluendo fino a 50,0 mL. Identificate la sostanza disciolta: è acida, basica o anfiprotica? Calcolate il pH della soluzione.

6.8 Molte delle reazioni che si svolgono nell'acqua hanno il loro corrispondente in ammoniaca liquida (punto di ebollizione normale, −33 °C). (a) Scrivete l'equazione chi-

mica dell'autoprotolisi di NH_3. (b) Quale formula hanno le specie acida e basica derivanti dall'autoprotolisi dell'ammoniaca liquida? (c) A -35 °C la costante di autoprotolisi, K_{am}, dell'ammoniaca liquida ha il valore 1×10^{-33}. Quale valore ha il pK_{am} a tale temperatura? (d) Qual è la molarità degli ioni NH_4^+ in ammoniaca liquida? (e) Calcolate pNH_4 e pNH_2, che sono gli analoghi di pH e di pOH, in ammoniaca liquida a -35 °C. (f) Determinate la relazione tra pNH_4, pNH_2 e pK_{am}.

6.9 L'acido acetico trova impiego come solvente per alcune reazioni tra acidi e basi. (a) L'acido nitroso e l'acido carbonico sono entrambi deboli in acqua. Uno dei due si comporterà da acido forte in acido acetico? Perché? (b) L'ammoniaca si comporterà da base forte o da base debole in acido acetico? Perché?

6.10 In base ai dati della Tabella 6C.3 stabilite se nel solvente ammoniaca liquida l'acido carbonico è un acido forte o debole. Giustificate la vostra risposta.

6.11 Scrivete la costante di equilibrio per la seguente reazione e utilizzando i dati riportati nelle tabelle 6C.1 e 6C.2, calcolate il valore di tale costante K a 298 K: $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq)$.

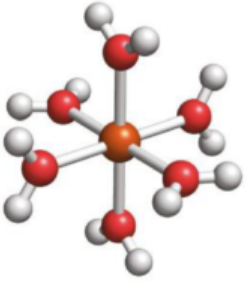
6.12 Scrivete la costante di equilibrio per la seguente reazione e utilizzando i dati riportati nelle tabelle 6C.1 e 6C.2, calcolate il valore di tale costante K a 298 K: $HIO_3(aq) + NH_2NH_2(aq) \rightleftharpoons NH_2NH_3^+(aq) + IO_3^-(aq)$.

6.13 Disegnate la struttura di Lewis dell'acido borico, $B(OH)_3$. (a) La risonanza è importante per questa rappresentazione? (b) L'equilibrio di trasferimento protonico per l'acido borico è riportato come nota nella Tabella 6C.1. In tale reazione, l'acido borico agisce da acido di Lewis, da base di Lewis o in nessuno dei due modi? Giustificate la risposta facendo riferimento alle strutture di Lewis dell'acido borico e della sua base coniugata.

6.14 Nel Capitolo 6C si è discussa la relazione tra la struttura molecolare e la forza degli acidi. Gli stessi concetti si applicano anche alle basi. (a) Spiegate la forza relativa delle basi di Brønsted OH^-, NH_2^- e CH_3^- (vedi Tabella 6C.3). (b) Spiegate le ragioni per cui NH_3 si comporta da base debole in acqua mentre PH_3 forma soluzioni praticamente neutre. (c) Ordinando le specie riportate in (a) e in (b) come basi di Lewis si ottiene lo stesso andamento previsto per le basi di Brønsted? Spiegate il vostro ragionamento.

6.15 Servendovi dei dati termodinamici forniti dall'Appendice 2A calcolate la costante di acidità di HF(aq).

6.16 La struttura di seguito mostra lo ione idrato di un metallo del blocco *d*. Disegnate la struttura della base coniugata di tale complesso.



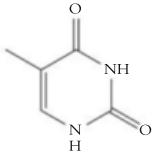
6.17 La costante di autoprotolisi, K_{D_2O}, dell'acqua pesante a 25 °C è $1{,}35 \times 10^{-15}$. (a) Scrivete l'equazione chimica dell'autoprotolisi di D_2O (più precisamente dell'autodeuterolisi, poiché a essere trasferito è un deuterone). (b) Calcolate pK_{D_2O} per D_2O a 25 °C. (c) Calcolate le molarità di D_3O^+ e di OD^- in acqua pesante a 25 °C. (d) Calcolate il pD e il pOD dell'acqua pesante a 25 °C. (e) Stabilite la relazione tra pD, pOD e pK_{D_2O}.

6.18 Il pK_{D_2O} per l'autodeuterolisi dell'acqua pesante, D_2O (l'analogo dell'autoprotolisi, ma che coinvolge il trasferimento di un deuterone) è 13,83 a 30 °C. Assumendo che il $\Delta H_r°$ per la reazione sia indipendente dalla temperatura e utilizzando le informazioni dell'Esercizio 6.17, calcolate $\Delta S_r°$ per la reazione di autoprotolisi. Suggerite un'interpretazione per il segno. Spiegate perché la costante di autoprotolisi dell'acqua pesante differisce da quella dell'acqua comune.

6.19 Dall'interludio al termine del Focus 5 si ricordi che le molecole di emoglobina (Hb) trasportano O_2 nel sangue dai polmoni, dove la concentrazione dell'ossigeno è alta, ai tessuti dove la concentrazione di ossigeno è bassa. Nei tessuti l'ossigeno viene rilasciato grazie all'equilibrio $H_3O^+(aq) + HbO_2^-(aq) \rightleftharpoons HHb(aq) + H_2O(l) + O_2(aq)$. Quando i muscoli compiono sforzi pesanti producono come sottoprodotto acido lattico. (a) Qual è l'effetto dell'acido l'attico sulla concentrazione di HbO_2^-? (b) Quando l'emoglobina ritorna ai polmoni, dove la concentrazione di ossigeno è alta, come muta la concentrazione di HbO_2^-?

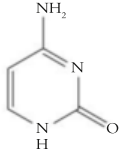
6.20 La pressione osmotica di $H_2SO_4(aq)$ 0,10 M è uguale, minore o maggiore di quella di HCl(aq) 0,10 M? A sostegno della risposta calcolate la pressione osmotica dell'una e dell'altra soluzione.

6.21 Qui sotto è riportata la struttura della timina, una delle quattro basi organiche che tengono uniti i due filamenti dell'acido nucleico DNA. (a) Quanti protoni può accettare questa base? (b) Disegnate le strutture dei singoli acidi coniugati che possono formarsi. (c) Contrassegnate con un asterisco le strutture che possono esibire comportamento anfiprotico in soluzione acquosa.



Timina

6.22 Qui sotto è riportata la struttura della citosina, una delle quattro basi organiche che tengono uniti i due filamenti dell'acido nucleico DNA. (a) Quanti protoni può accettare questa base? (b) Disegnate le strutture dei singoli acidi coniugati che possono formarsi. (c) Contrassegnate con un asterisco le strutture che possono esibire comportamento anfiprotico in soluzione acquosa.



Citosina

6.23 Si è preparata una soluzione tampone contenente quantità uguali di acido acetico e di acetato di sodio. Con quali concentrazioni va preparato il tampone per evitare una variazione di pH di oltre 0,20 unità in seguito all'aggiunta di 1,00 mL di HCl(aq) 6,00 M a 100,0 mL di soluzione tampone?

6.24 Si richiedono 0,150 L di un tampone a pH = 3,00. Si dispone di un tampone acido tricloroacetico/tricloroacetato di sodio a pH = 2,95 la cui etichetta reca la scritta [ione tricloroacetato] = 0,200 M. Quale massa di quale sostanza (acido tricloroacetico o tricloroacetato di sodio) si dovrebbe aggiungere a 0,150 L del tampone per ottenere il pH desiderato?

6.25 L'acido malonico, $HOOCCH_2COOH$, un acido diprotico con $pK_{a1} = 2,8$ e $pK_{a2} = 5,7$, viene titolato con KOH(aq).
(a) Qual è il pH quando $[HOOCCH_2COOH] = [HOOCCH_2CO_2^-]$?
(b) Qual è il pH quando $[HOOCCH_2CO_2^-] = [^-O_2CCH_2CO_2^-]$?
(c) Qual è la specie dominante a pH = 4,2?

6.26 Si definisce dibasica una specie in grado di accettare due protoni. La molecola dibasica 1,2-etandiammina, $H_2NC_2H_4NH_2$, per la quale $pK_{b1} = 3,19$ e $pK_{b2} = 6,44$, viene titolata con HCl(aq). (a) Qual è il pH quando $[H_2NC_2H_4NH_2] = [H_2NC_2H_4NH_3^+]$? (b) Qual è il pH quando $[H_2NC_2H_4NH_3^+] = [^+H_3NC_2H_4NH_3^+]$? (c) Qual è la specie prevalente a pH = 4,8?

6.27 Si prepara un tampone aggiungendo 55,0 mL di HNO_3(aq) 0,15 M a 45,0 mL di $NaC_6H_5CO_2$(aq) 0,65 M. Quale solubilità presenta PbF_2 in tale soluzione tampone?

6.28 Un campione di 25,0 mL di Na_2CO_3 0,150 M viene titolato con HCl(aq) 0,100 M. Qual è il pH della soluzione in corrispondenza di ciascun punto stechiometrico?

6.29 In una «titolazione per precipitazione» si misura la concentrazione di un anione man mano che esso forma un precipitato. Per esempio, la concentrazione degli ioni CO_3^{2-} in un campione di 25,0 mL è stata determinata mediante titolazione con $AgNO_3$(aq) 0,110 M. Prima del punto stechiometrico, gli ioni Ag^+ reagiscono immediatamente con gli ioni CO_3^{2-}, mentre dopo il punto stechiometrico la concentrazione degli ioni Ag^+ aumenta rapidamente. (a) Il punto stechiometrico è raggiunto dopo l'aggiunta di 36,2 mL di $AgNO_3$(aq). Qual è la concentrazione degli ioni CO_3^{2-} nel campione? (b) La concentrazione degli ioni Ag^+ è seguita con un elettrodo speciale che misura il pAg ($-\log[Ag^+]$). Costruite la curva del pAg in funzione del volume di $AgNO_3$(aq) e determinate il valore di pAg al punto stechiometrico.

6.30 Quale volume (in litri) di una soluzione satura di solfuro di mercurio(II), HgS, conterrebbe in media uno ione mercurio(II), Hg^{2+}?

6.31 Due amici pranzano in un ristorante con la formula «all you can eat», ma mangiano troppo e hanno bruciori di stomaco. Ritornati a casa, cercano un medicinale che possa curarli. Uno dei due assume due compresse, ciascuna contenente 750 mg di $CaCO_3$, mentre il secondo ingerisce 3 cucchiai di latte di magnesia, che contiene 400 mg di MgO per cucchiaio. Quale sarà il pH dello stomaco di ciascuno dei due amici dopo aver assunto i medicinali, supponendo che il volume dell'acido gastrico sia 100 mL e che la sua concentrazione di HCl sia di 0,10 mol · L^{-1}?

6.32 Considerate gli equilibri

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$
$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

(a) Scrivete l'equazione chimica relativa all'equilibrio complessivo e determinate la costante di equilibrio corrispondente. (b) Determinate la solubilità di ZnS in una soluzione satura di H_2S (H_2S(aq) 0,1 M) a pH = 7,0. (c) Determinate la solubilità di ZnS in soluzione satura di H_2S (H_2S(aq) 0,1 M) a pH = 10,0.

6.33 In base ai dati reperibili nelle tabelle e nelle appendici calcolate l'energia libera di formazione di PbF_2(s).

6.34 Lo ioduro d'argento è estremamente insolubile in acqua. Un metodo comune per aumentarne la solubilità consiste nell'aumentare la temperatura della soluzione contenente il solido. Stimate la solubilità di AgI a 85 °C.

6.35 Una soluzione tampone del volume di 300 mL contiene CH_3COOH(aq) 0,200 M e $NaCH_3CO_2$(aq) 0,300 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione? (b) Quale massa di NaOH bisognerebbe sciogliere nella soluzione per portare il pH al valore di 6,0?

6.36 Una soluzione tampone del volume di 300 mL contiene NH_3(aq) 0,400 M e NH_4Cl(aq) 0,200 M. (a) Qual è il pH iniziale della soluzione? (b) Quale volume di HCl gassoso a 2,00 atm e 25 °C bisognerebbe sciogliere nella soluzione per portare il pH al valore di 8,0?

6.37 La novocaina, un tempo adoperata dai dentisti come anestetico, è una base debole con $pK_b = 5,05$. Il pH del sangue è 7,4. Qual è, nel circolo sanguigno, il rapporto tra la concentrazione della novocaina e quello del suo acido coniugato?

6.38 Per simulare le condizioni tipiche del sangue si richiede un sistema tampone fosfato a pH = 7,40. Quale massa di Na_2HPO_4 si deve aggiungere a 0,500 L di NaH_2PO_4(aq) 0,10 M per prepararlo?

6.39 Il principale tampone agente nel sangue è costituito fondamentalmente da ioni idrogenocarbonato (HCO_3^-) e H_3O^+ in equilibrio con l'acqua e la CO_2:

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) + CO_2(aq) \qquad K = 7,9 \times 10^{-7}$$

Questa reazione si basa sul presupposto che tutto l'H_2CO_3 prodotto si decomponga in CO_2 e acqua. Supponete di sottrarre all'organismo 1,0 L di sangue e di portarlo a pH = 6,1. (a) Posto che la concentrazione di HCO_3^- sia 5,5 μmol·L^{-1}, calcolate la quantità (in moli) di CO_2 presente in soluzione al pH suddetto. (b) Calcolate la variazione del pH che si verifica aggiungendo a questo campione 0,65 μmol di H_3O^+ al pH citato (vale a dire pH = 6,1).Vedi Scheda 6G.1.

6.40 Il pH del sangue viene mantenuto da un sistema tampone finemente regolato costituito principalmente da ioni idrogenocarbonato (HCO_3^-) e H_3O^+ in equilibrio con l'acqua e la CO_2:

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) Durante l'attività fisica il tessuto muscolare produce CO_2 a tassi più elevati; come influisce ciò sul pH del sangue? (b) Durante l'attività fisica intensa si può verificare l'iperventilazione (respirazione frequente e profonda). Come può

questo influire sul pH del sangue? (c) Il normale rimedio di pronto soccorso in caso di iperventilazione consiste nel far respirare il paziente entro un sacchetto di carta. Spiegate brevemente come opera questo rimedio e dite quale effetto sortisce questo espediente sul pH ematico. Vedi Scheda 6G.1.

6.41 La fluorizzazione dell'acqua potabile determina una concentrazione di ione fluoruro di circa 5×10^{-5} mol·L^{-1}. Supponete di utilizzare un filtro per l'acqua che aggiunge calcio all'acqua. In un'acqua nella quale la concentrazione degli ioni Ca^{2+} è 2×10^{-4} mol·L^{-1} CaF_2 precipiterà o no?

6.42 Si prepara una soluzione disciogliendo 1 mole per ciascuno di $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ e $AgNO_3$ in 1,0 L di acqua. Sulla sola base dei dati dell'Appendice 2B rispondete alle seguenti questioni. Identificate i metalli che eventualmente, aggiunti a queste soluzioni, (a) lasceranno inalterati gli ioni Ni^{2+} ma faranno depositare Cu e Ag; (b) lasceranno in soluzione gli ioni Cu^{2+} e Ni^{2+}, ma faranno depositare Ag; (c) lasceranno in soluzione tutti e tre i tipi di metallo; (d) lasceranno in soluzione gli ioni Ni^{2+} e Ag^+, ma faranno depositare Cu.

6.43 Indicate per ciascuna delle seguenti affermazioni se è valida per $E_{cell}°$, E_{cell}, entrambi o nessuno dei due. (a) Diminuisce con il progredire della reazione. (b) Cambia con la temperatura. (c) Raddoppia quando raddoppiano i coefficienti dell'equazione chimica. (d) Si può calcolare a partire da K. (e) Esprime quanto la reazione sia lontana dall'equilibrio. Motivate le risposte.

6.44 Stabilite in che modo la forza dei seguenti agenti ossidanti risente dell'innalzamento del pH (aumenta, diminuisce, resta inalterata): (a) Br_2; (b) MnO_4^-; (c) NO_3^-; (d) ClO_4^-; (e) Cu^{2+}. Giustificate le risposte.

6.45 Utilizzando metalli diversi, Volta scoprì che nella sua «pila» alcune combinazioni sortivano un effetto più forte di altre. In base a tali informazioni egli costruì una serie elettromotrice. Come avrebbe ordinato i seguenti metalli, ponendo per primo il metallo più riducente: Fe, Ag, Au, Zn, Cu, Ni, Co, Al?

6.46 Disponete i seguenti metalli in ordine di potere riducente crescente: U, V, Ti, Ni, Sn, Cr, Rb.

6.47 Una cella galvanica ospita la seguente reazione: $M(s) + 2\ Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Zn(s) + M^{4+}(aq)$. Il potenziale standard di cella è +0,16 V. Qual è il potenziale standard della coppia redox M^{4+}/M?

6.48 Sulla base dei dati dell'Appendice 2B calcolate il potenziale standard della semireazione $Ti^{4+}(aq) + 4\ e^- \longrightarrow Ti(s)$.

6.49 Per $Cu(IO_3)_2$ è $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-7}$. In base a tale valore e ai dati reperibili nell'Appendice 2B calcolate $E°$ per la semireazione $Cu(IO_3)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) + 2\ IO_3^-(aq)$.

6.50 Per $Ni(OH)_2$ è $K_{ps} = 6{,}5 \times 10^{-18}$. In base a tale valore e ai dati reperibili nell'Appendice 2B calcolate $E°$ per la semireazione $Ni(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s) + 2\ OH^-(aq)$.

6.51 Una cella voltaica funziona solo quando il circuito elettrico è completo. Nel circuito esterno la corrente è trasportata dal flusso di elettroni che scorre in un filamento metallico. Spiegate come avviene il trasporto della corrente all'interno della cella.

6.52 Un manuale tecnico contiene tabelle di grandezze termodinamiche per reazioni comuni. Quali delle seguenti proprietà consentono di stabilire direttamente se una data reazione di cella ha un potenziale standard positivo? Quali no? Perché? (a) $\Delta G°$, (b) $\Delta H°$, (c) $\Delta S°$, (d) $\Delta U°$, (e) K.

6.53 (a) Supponete di dover costruire una cella a concentrazione, in cui una semicella contiene $CrCl_3$ 1,0 M e l'altra $CrCl_3$ 0,0010 M, con entrambi gli elettrodi costituiti da cromo; a quale elettrodo la riduzione sarebbe spontanea? In che modo ciascuno dei seguenti cambiamenti modificherebbe il potenziale di cella? Giustificate le risposte. (b) L'aggiunta di 100 mL di acqua pura nel compartimento anodico. (c) L'aggiunta di 100 mL di Na(OH)(aq) 1,0 M nel compartimento catodico ($Cr(OH)_3$ è insolubile). (d) L'aumento della massa dell'elettrodo di cromo nel compartimento anodico.

6.54 L'amalgama dentale, soluzione solida di argento e di stagno in mercurio, è stato a lungo usato per otturare le carie. Due delle semireazioni che il materiale può subire sono

$$3\ Hg_2^{2+}(aq) + 4\ Ag(s) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Ag_2Hg_3(s) \qquad E° = +0{,}85\,V$$

$$Sn^{2+}(aq) + 3\ Ag(s) + 2\ e^- \longrightarrow Ag_3Sn(s) \qquad E° = -0{,}05\,V$$

Suggerite la possibile ragione per la quale, se vi capiti di mordere un pezzetto di alluminio con il dente otturato con l'amalgama, potete avvertire dolore. Formulate l'equazione chimica atta a sostenere il ragionamento.

6.55 Supponete che a 25 °C si titolino 25 mL di una soluzione di ioni Ag^+ di concentrazione incognita con KI(aq) 0,015 M. Si immerge nella soluzione un elettrodo di argento e se ne misura il potenziale rispetto a un elettrodo standard a idrogeno. Per raggiungere il punto stechiometrico sono occorsi 16,7 mL di KI(aq), e qui il potenziale è risultato 0,325 V. (a) Qual è la concentrazione molare di Ag^+ nella soluzione? (b) Determinate K_{ps} per AgI in base ai dati elettrochimici.

6.56 Supponete di titolare a 25 °C 35,0 mL di Cu^+ 0,012 M con KBr(aq) 0,010 M. Nella soluzione si immerge un elettrodo di rame e se ne misura il potenziale rispetto a un elettrodo standard a idrogeno. Quale volume di soluzione di KBr occorre aggiungere per raggiungere il punto stechiometrico e quale sarà il potenziale in quel momento? $K_{ps}(CuBr) = 5{,}2 \times 10^{-9}$.

6.57 Basandovi sui dati dell'Appendice 2B e sul fatto che, per la semireazione $F_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ HF(aq)$, $E° = +3{,}03$ V, calcolate il valore di K_a per HF.

6.58 Da un magazzino sono stati ritirati, per costruire una cella galvanica: due becher da 250 mL, un ponte salino, un voltmetro con cavi e pinze, 200 mL di $CrCl_3(aq)$ 0,0080 M, 200 mL di $CuSO_4(aq)$ 0,12 M, un tratto di filo di rame e un pezzo di metallo cromato. (a) Illustrate la costruzione della cella galvanica. (b) Scrivete le semireazioni riduttive. (c) Scrivete la reazione di cella complessiva. (d) Scrivete il diagramma di cella. (e) Quale sarebbe il potenziale di cella?

6.59 (a) Considerando la dipendenza dell'energia libera di reazione dal potenziale e dalla temperatura, ricavate un'equazione che esprima la dipendenza di $E_{cell}°$ dalla temperatura. (b) Utilizzate l'equazione per calcolare il potenziale standard di formazione dell'acqua a partire dall'idrogeno e dall'ossigeno in una cella a combustione a 80 °C. Assumete che ΔH e ΔS siano indipendenti dalla temperatura.

6.60 (a) Qual è il potenziale standard di cella ($E_{cell}°$) per la reazione sottostante a 298 K? (b) Qual è il potenziale standard di cella per la reazione a 335 K? (c) Qual è il potenziale standard di cella per la reazione a 335 K quando

$[Zn^{2+}] = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} e $[Pb^{2+}] = 1{,}0$ mol·L^{-1}? (Vedi Esercizio 6.59.)

$$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(s)$$

6.61 In un neurone la concentrazione degli ioni K^+ all'interno della cellula è circa 20-30 volte maggiore che all'esterno. Quale differenza di potenziale tra l'interno e l'esterno prevedete di poter misurare, posto che la differenza sia ascrivibile esclusivamente allo scompenso di concentrazione degli ioni potassio?

6.62 (a) Il potenziale della cella $Zn(s)|Zn^{2+}(aq,?)||Pb^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1})|Pb(s)$ è +0,661 V. Qual è la molarità degli ioni Zn^{2+}? (b) Scrivete l'equazione che esprime la concentrazione degli ioni Zn^{2+} in funzione del potenziale di cella, assumendo che tutte le altre specie della cella restino costanti.

6.63 Standardizzando un piaccametro con il tampone acido borico-borato a pH 9,40 si è misurato un potenziale di cella pari a +0,060 V. Sostituendo il tampone con una soluzione di concentrazione idrogenionica sconosciuta, il potenziale di cella è risultato +0,22 V. Qual è il pH della soluzione?

6.64 Qual è il potenziale standard di riduzione dell'ossigeno ad acqua in (a) soluzione acida, (b) soluzione basica? (c) MnO_4^- è più facilmente ridotto a MnO_4^{2-} in una soluzione ossigenata acida o basica (soluzione satura di ossigeno a 1 atm)? Spiegate la conclusione.

6.65 Quale intervallo di misura in volt deve avere un voltmetro per coprire un intervallo di pH compreso tra 1 e 14 posto che il voltaggio sia nullo a pH 7?

6.66 La variazione di entropia di una reazione di cella può essere determinata a partire dalla variazione del potenziale di cella con la temperatura. (a) Dimostrate che $\Delta S° = nF\,(E_{cell,2}° - E_{cell,1}°)/(T_2 - T_1)$. Assumete che $\Delta S°$ e $\Delta H°$ siano costanti nell'intervallo di temperatura considerato. (b) Calcolate $\Delta S°$ e $\Delta H°$ per la reazione di cella $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$, sapendo che $E° = +0{,}2699$ V a 293 K e +0,2669 V a 303 K.

6.67 In una cella a concentrazione d'argento inizialmente gli elettrodi sono entrambi costituti da $AgNO_3(aq)$ 0,10 M a 25 °C. L'elettrolita di un elettrodo è diluito di un fattore 10 per 5 volte e di volta in volta si misura il potenziale di cella. (a) Riportate in grafico il potenziale della cella in funzione di ln $[Ag^+]_{anodo}$. (b) Calcolate la pendenza della retta. A quale termine dell'equazione di Nernst corrisponde questo valore? Il valore che si ricava dal grafico è in accordo con quello che si calcolerebbe valutando tale termine? In caso contrario, calcolate la percentuale d'errore. (c) Qual è il valore dell'intercetta con l'asse delle *y*? A quale termine dell'equazione di Nernst corrisponde?

6.68 Considerate l'elettrodeposizione di un catione metallico +1 da una soluzione di concentrazione incognita secondo la semireazione $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$, con potenziale standard $E°$. Quando la suddetta semicella viene collegata con una semicella di ossidazione appropriata e si fa fluire la corrente, il catione M^+ comincia a depositarsi in corrispondenza di E_1. A quale valore (E_2) occorre regolare il potenziale applicato, relativamente a E_1, se si vuole allontanare dalla soluzione il 99,99% del metallo?

6.69 Sulla base dei soli dati forniti dall'Appendice 2B calcolate la costante di acidità di HCPO nell'acqua.

6.70 Si è determinato che le grandezze assolute del potenziale standard di due metalli M e X sono le seguenti:
(1) $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$ $|E°| = 0{,}25$ V
(2) $X^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow X(s)$ $|E°| = 0{,}65$ V
Collegando i due elettrodi la corrente fluisce nel circuito esterno da M a X. Se si collega l'elettrodo corrispondente alla semireazione 1 con l'elettrodo standard a idrogeno (SHE), la corrente fluisce da M a SHE. (a) Quale segno ha $E°$ per le due semireazioni? (b) Qual è il potenziale standard della cella costituita dai suddetti due elettrodi?

6.71 Si è elettrolizzata per 30,0 min una soluzione acquosa di Na_2SO_4. A 22 °C si sono raccolti all'anodo su acqua 25,0 mL di ossigeno alla pressione totale di 722 Torr. Determinate la quantità di corrente utilizzata per produrre il gas. Per la pressione di vapore dell'acqua vedi Tabella 5A.2.

Per gli esercizi 6.72-6.79 fate riferimento all'Interludio a p. 620.

6.72 Una cella fotoelettrochimica è una cella elettrochimica che utilizza la luce per compiere una reazione chimica. Questo tipo di cella è oggi all'esame ai fini della produzione dell'idrogeno dall'acqua di mare. Gli elettrodi al silicio di una cella fotoelettrochimica reagiscono con l'acqua:

$$SiO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Si(s) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = -0{,}84\,V$$

Calcolate il potenziale di cella standard per la reazione tra silicio e acqua in una cella che produca anche idrogeno dall'acqua e scrivete l'equazione bilanciata per la reazione di cella.

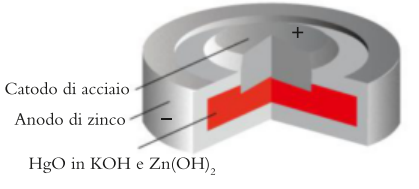
6.73 La pila a combustibile «alluminio-aria» è utilizzata come batteria di riserva nei luoghi isolati. In questa cella, l'alluminio reagisce con l'ossigeno presente nell'aria in soluzione basica. (a) Scrivete le semireazioni di ossidazione e di riduzione per questa cella. (b) Calcolate il suo potenziale standard.

6.74 Quali sono (a) l'elettrolita, (b) l'ossidante durante la scarica dell'accumulatore al piombo? (c) Scrivete la reazione che si svolge al catodo nel corso della ricarica della batteria.

6.75 (a) Scrivete la reazione di cella per l'accumulatore al piombo. (b) Spiegate come mutano il pH, la quantità di PbO_2 e la quantità complessiva di piombo man mano che l'accumulatore si scarica.

6.76 (a) Perché nell'accumulatore al piombo si utilizzano come elettrodi griglie di piombo e antimonio anziché piastre lisce? (b) Qual è l'agente riducente nella batteria al piombo? (c) Il potenziale di questa batteria è 2 V. Come fa, allora, la batteria di un'automobile a erogare la corrente a 12 V?

6.77 Quali sono (a) l'elettrolita, (b) l'ossidante nella cella al mercurio qui illustrata? (c) Formulate la reazione di cella complessiva della cella a mercurio.



6.78 Immaginate una cella a combustibile nella quale l'idrogeno reagisca con l'azoto anziché l'ossigeno. (a) Scrivete l'equazione chimica della reazione in acqua, che produce ammoniaca acquosa. (b) Quale sarebbe la massima resa della cella in energia libera se si consumassero 28,0 kg di azoto? (c) Una cella di questo tipo è termodinamicamente realizzabile?

6.79 Il nostro organismo funziona come una pila a combustibile che sfrutta l'ossigeno dell'aria per ossidare il glucosio:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Durante la normale attività, l'organismo utilizza l'equivalente di 10 MJ di energia al giorno. Supponete che tale valore rappresenti ΔG e calcolate la corrente media che attraversa il vostro organismo nel corso di una giornata, presupponendo che tutta l'energia utilizzata provenga dalla riduzione di O_2 nell'ossidazione del glucosio.

FOCUS 6 Esercizi integrati

6.80 I sali solubili non tossici come $Fe_2(SO_4)_3$ sono spesso impiegati nei trattamenti di purificazione delle acque per rimuovere soluti tossici, in quanto formano idrossidi gelatinosi che inglobano i contaminanti e ne consentono l'eliminazione dall'acqua mediante filtrazione.

(a) Calcolate la solubilità molare di $Fe(OH)_3$ a 25 °C.

(b) Qual è la concentrazione degli ioni idrossido in una soluzione satura di $Fe(OH)_3$? Calcolate il pH della soluzione.

(c) Stabilite se il risultato ottenuto in (b) sia compatibile con la soluzione di un idrossido basico. Spiegate le assunzioni fatte nei calcoli e valutatene la validità.

(d) Una equazione semplificata per la reazione degli ioni Fe^{3+} con l'acqua è $Fe^{3+}(aq) + 6\ H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(aq)$. Utilizzate i dati riportati nella Tabella 6I.1 e K_w per calcolare la costante di equilibrio per la reazione.

(e) Se si disciolgono in acqua 10,0 g di $Fe_2(SO_4)_3$ in modo da avere 1,00 L di soluzione e il pH della soluzione è innalzato a 8,00 per aggiunta di NaOH, qual è la massa di $Fe(OH)_3$ solido che si forma?

(f) Per testare la capacità di $Fe_2(SO_4)_3$ di rimuovere gli ioni cloruro dall'acqua, si è preparata una soluzione acquosa standard contenente 24,72 g di NaCl in 1,000 L di soluzione. Un campione di 25,00 mL di soluzione di NaCl è successivamente combinato con la miscela descritta in (e) e mescolato. Il precipitato di $Fe(OH)_3$ contenente gli ioni cloruro incapsulati è stato rimosso per filtrazione e successivamente disciolto in acido. Alla soluzione risultante è stata aggiunta una soluzione acquosa di $AgNO_3$ e l'AgCl solido che si è formato è stato a sua volta rimosso per filtrazione ed essiccato. Si è trovata una massa di AgCl pari a 0,604 g. Qual è la percentuale di ioni cloruro rimossa dal campione iniziale di 25,00 mL?

6.81 Molte reazioni biologiche importanti comportano un trasferimento elettronico. Poiché il pH dei fluidi corporei è prossimo a 7, il «potenziale biologico standard » di un elettrodo, $E^\star$, si misura a pH = 7.

(a) Calcolate il potenziale biologico standard per (I) la riduzione degli ioni idrogeno a idrogeno gassoso; (II) la riduzione degli ioni nitrato a NO gassoso.

(b) Calcolate il potenziale biologico standard, $E^\star$, per la riduzione della biomolecola NAD^+ a NADH in soluzione acquosa. La semireazione di riduzione nelle condizioni termodinamiche standard è $NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow NADH(aq)$, con $E^\circ = -0{,}099\,V$.

(c) Lo ione piruvato, $CH_3COCO_2^-$, che si forma in uno stadio del metabolismo del glucosio, ha una catena tricarboniosa. L'atomo di carbonio centrale forma un doppio legame con l'atomo di ossigeno terminale e uno dei due atomi di carbonio terminali è legato a due atomi di ossigeno in un gruppo carbossilato. Disegnate la struttura di Lewis dello ione piruvato e assegnate lo schema di ibridazione a ciascun atomo di carbonio.

(d) Lo ione lattato ha una struttura simile a quella dello ione piruvato, a eccezione del fatto che il carbonio centrale è legato a un gruppo —OH: $CH_3CH(OH)CO_2^-$. Disegnate la struttura di Lewis dello ione lattato e assegnate lo schema di ibridazione all'atomo di carbonio centrale.

(e) Durante l'esercizio fisico, nel nostro corpo, lo ione piruvato è convertito in ione lattato mediante accoppiamento con la semireazione del NAD della parte (b). Per la semireazione: piruvato $+ 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow$ lattato, $E^\star = -0{,}190\,V$. Scrivete la reazione di cella per la reazione spontanea che si verifica tra le due coppie biologiche e calcolate E° ed $E^\star$ per la reazione complessiva.

(f) Calcolate l'energia libera standard per la reazione complessiva della parte (e).

(g) Calcolate la costante di equilibrio a 25 °C per la reazione complessiva della parte (e).

INTERLUDIO

Le celle di impiego pratico

Un'applicazione importante delle celle galvaniche è il loro impiego come sorgenti portatili di energia (le comuni batterie). La batteria ideale dovrebbe essere poco costosa, portatile, di impiego sicuro e innocua per l'ambiente. Inoltre dovrebbe assicurare una differenza di potenziale stabile con il trascorrere del tempo (Tabella 1). Sia la massa sia il volume delle batterie costituiscono parametri critici. L'elettrolita di una batteria utilizzerà la minima quantità di acqua possibile, sia per mantenere contenuta la massa sia per evitare fuoriuscite di soluzione. Buona parte della ricerca dedicata alle batterie si occupa dell'innalzamento dell'*energia specifica*, cioè dell'energia libera di reazione per kilogrammo, di norma riportata in kilowattore per kilogrammo, $kWh \cdot kg^{-1}$.*

Si dice **cella primaria** una cella galvanica i cui reagenti siano stati introdotti nel dispositivo al momento della fabbricazione. Non è possibile ricaricarla e, quando si esaurisce, non rimane che eliminarla. La *cella a secco* (più comunemente detta pila o batteria a secco) è la cella primaria in uso nelle applicazioni più diffuse, come telecomandi e torce elettriche (Figura 1). Il familiare contenitore cilindrico di zinco funge da anodo; al centro è posizionato il catodo, una bacchetta di grafite, e l'interno del contenitore è rivestito di carta che serve da barriera porosa. L'elettrolita è costituito da una pasta umida di cloruro di ammonio, ossido di manganese(IV), carbonio finemente granulato e un eccipiente inerte, solitamente amido. L'ammoniaca fornita dagli ioni ammonio dà vita allo ione complesso $Zn(NH_3)_4^{2+}$ insieme con gli ioni Zn^{2+}, impedendone l'accumulo e la conseguente riduzione del potenziale.

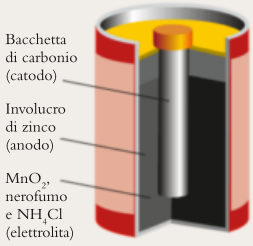


Figura 1 Una pila a secco di uso comune. La pila a secco si chiama anche cella Leclanché, in quanto fu l'ingegnere francese Georges Leclanché a inventarla intorno al 1866. L'elettrolita è una pasta umida.

Due celle primarie che assicurano un potenziale più stabile e durevole che non le batterie a secco sono la cella alcalina e la cella ad argento. La *cella alcalina* è simile a quella a secco, ma impiega un elettrolita alcalino, che non reagisce con l'elettrodo di zinco quando la batteria non è in uso. Di conseguenza rispetto alle batterie a secco le celle alcaline durano più a lungo. Le si adopera nei rilevatori di fumo e negli alimentatori di riserva. La *cella ad argento* ha un catodo di Ag_2O e Ag. Il potenziale relativamente elevato della cella ad argento, con i suoi reagenti e prodotti solidi, si mantiene affidabilmente per lunghi periodi di tempo e può avere dimensioni molto piccole. Queste caratteristiche la rendo-

* $1\ kW \cdot h = (10^3\ J \cdot s^{-1}) \times (3600\ s) = 3{,}6 \times 10^6\ J$ = esattamente 3,6 MJ.

Tabella 1

Reazioni nelle batterie in commercio†

Celle primarie		
A secco	$Zn(s)\|ZnCl_2(aq),NH_4Cl(aq)\|MnO(OH)(s)\|MnO_2(s)\|$ grafite Anodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ seguito da $Zn^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$ Catodo: $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(aq)$ seguito da $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(aq)$	1,5 V
Alcaline	$Zn(s)\|ZnO(s)\|OH^-(aq)\|Mn(OH)_2(s)\|MnO_2(s)\|$grafite Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$ Catodo: $MnO_2(s) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,5 V
Ad argento	$Zn(s)\|ZnO(s)\|KOH(aq)\|Ag_2O(s)\|Ag(s)\|$acciaio Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$ Catodo: $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,6 V
Celle secondarie		
Acido-piombo	Al piombo $Pb(s)\|PbSO_4(s)\|H^+(aq),HSO_4^-(aq)\|PbO_2(s)\|PbSO_4(s)\|Pb(s)$ Anodo: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\ e^-$ Catodo: $PbO_2(s) + 3\ H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\ e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$	2 V
Al nichel-cadmio	$Cd(s)\|Cd(OH)_2(s)\|KOH(aq)\|Ni(OH)_3(s)\|Ni(OH)_2(s)\|Ni(s)$ Anodo: $Cd(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^-$ Catodo: $2\ Ni(OH)_3(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,25 V
Al nichel-idruro metallico	$M(s)\|MH\|KOH(aq)\|NiOOH(s)\|Ni(OH)_2(s)\|Ni(s)$ Anodo: $MH(s)^{††} + OH^-(aq) \longrightarrow M(s) + H_2O(l) + e^-$ Catodo: $NiOOH(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$	1,2 V
Al sodio-zolfo	$Na(l)\|Na^+$(elettrolita ceramico), S^{2-}(elettrolita ceramico)$\|S_8(l)$ Anodo: $2\ Na(l) \longrightarrow 2\ Na^+$(elettrolita) $+ 2\ e^-$ Catodo: $S_8(l) + 16\ e^- \longrightarrow 8\ S^{2-}$(elettrolita)	2,2 V

† La notazione delle celle è illustrata nel Capitolo 6L.

†† Nelle batterie al nichel-idruro metallico, il metallo è in genere una lega complessa di molti metalli tra cui Cr, Ni, Co, V, Ti, Fe e Zr.

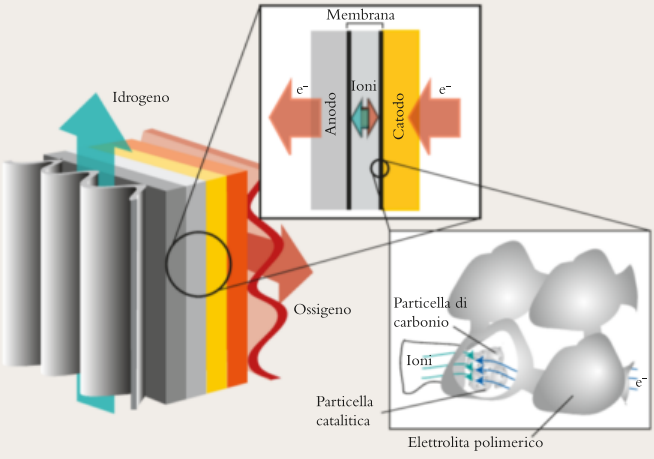


Figura 2 Questa membrana scambiatrice di protoni si applica sia nelle pile a combustibile alimentate a idrogeno sia in quelle alimentate a metanolo. Dato che la membrana lascia passare i protoni ma non gli elettroni (corrente ionica), i protoni fluiscono attraverso di essa verso il catodo, dove si combinano con l'ossigeno formando acqua, mentre gli elettroni scelgono la via del circuito esterno (corrente elettronica). Per ottenere le potenze desiderate si combinano più strati, ciascuno dei quali costituisce una pila.

no adatta per impianti come i pacemaker, per gli apparecchi acustici e per le macchine fotografiche.

Una cella a combustibile è come una cella primaria, ma impiega reagenti che vengono forniti in maniera continua. Francis Bacon, scienziato e ingegnere britannico, sviluppò un'idea proposta nel 1839 da Sir William Grove per fabbricare una cella a combustibile che poteva generare 5 kW. Una cella a combustibile che impiega idrogeno e ossigeno era stata installata sullo space shuttle (**Figura 2**). Un vantaggio di questa cella è che l'unico prodotto della reazione è acqua, utilizzabile dagli astronauti per bere.

In una versione semplificata di pila a combustibile, un combustibile come l'idrogeno viene fatto scorrere su un elettrodo di platino, mentre l'ossigeno scorre su un altro elettrodo simile, e l'elettrolita è una soluzione acquosa di idrossido di potassio. A separare i due compartimenti degli elettrodi provvede una membrana porosa permeabile agli ioni. Sono possibili molte varietà di celle a combustibile, e in alcune l'elettrolita è una membrana polimerica solida oppure una ceramica. Tre delle celle a combustibile più promettenti sono quella alcalina, quella ad acido fosforico e quella a metanolo.

La pila a idrogeno-ossigeno che veniva utilizzata sullo space shuttle si chiama pila a combustibile alcalina, in quanto appunto contiene un elettrolita alcalino:

Anodo: $2\,H_2(g) + 4\,OH^-(aq) \rightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^-$
Elettrolita: $KOH(aq)$
Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,OH^-(aq)$

Sebbene per molte applicazioni il costo sia proibitivo, la pila a combustibile alcalina costituisce l'alimentatore principale dell'industria aerospaziale.

Si può impiegare anche un elettrolita acido, come nella pila a combustibile ad acido fosforico:

Anodo: $2\,H_2(g) \rightarrow 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$
Elettrolita: $H_3PO_4(aq)$
Catodo: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$

Le pile a combustibile di questo tipo si sono dimostrate promettenti per i sistemi combinati elettricità-calore (sistemi CHP), nei quali il calore dissipato serve a riscaldare gli edifici o a compiere lavoro. Il rendimento di un impianto CHP può raggiungere l'80%.

L'idrogeno è un combustibile interessante, ma per le applicazioni mobili presenta inconvenienti legati alla difficoltà di immagazzinarlo e al rischio insito nell'utilizzazione. Una delle possibilità per le pile a combustibile portatili sarebbe di immagazzinare l'idrogeno entro nanotubi di carbonio, silicio o composti come WS_2 o TiO_2. Le molecole di idrogeno sono facilmente adsorbite da superfici di simili materiali e l'area superficiale dei nanotubi è estremamente elevata. Nanofibre di carbonio disposte a spina di pesce si sono dimostrate capaci di immagazzinare quantità enormi di idrogeno, assicurando densità di energia doppia rispetto alla benzina. Un'ulteriore possibilità è offerta da materiali organometallici o da idruri inorganici, come l'idruro di sodio e alluminio, $NaAlH_4$, drogato con titanio.

Nonostante le difficoltà nello stoccaggio dell'idrogeno, molte città hanno adottato autobus che impiegano pile a combustibile a idrogeno (**Figura 3**). Un combustibile interessante è il metanolo, facile da manipolare e ricco di atomi di idrogeno:

Anodo: $CH_3OH(l) + 6\,OH^-(aq) \rightarrow 5\,H_2O(l) + CO_2(g) + 6\,e^-$
Elettrolita: materiali polimerici
Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,OH^-(aq)$

Un tema su cui ferve la ricerca relativa alle celle a combustibile è lo sviluppo di celle a metanolo efficienti e a basso costo per applicazioni di uso comune.

Una tecnologia emergente di estremo interesse è la cella a biocombustibile; questa è simile a una cella a combustibile convenzionale, ma, in luogo del catalizzatore al platino, impiega enzimi e perfino interi organismi. L'elettricità viene estratta tramite molecole organiche in grado di sostenere il trasferimento degli elettroni. Un'applicazione possibile sono gli alimentatori di impianti medici, quali i pacemaker, magari sfruttando come combustibile il glucosio presente nel circolo sanguigno.

Le celle secondarie sono celle galvaniche che vanno caricate prima dell'uso e sono, di norma, anche ricaricabili. Le batterie adoperate nei computer portatili e nelle automobi-

(*segue*)

INTERLUDIO (*continua*)



Figura 3 Questo autobus circolante a Reykjavik, Islanda, è spinto da una cella a combustibile alimentata a idrogeno con membrana scambiatrice di protoni. Il suo funzionamento non causa alcun inquinamento poiché il solo prodotto della combustione è acqua. (Martin Bond/Science Source.)

li sono celle secondarie. Durante la carica la sorgente esterna di elettricità inverte la reazione di cella spontanea e crea una miscela di non equilibrio dei reagenti. Al termine della carica la cella è nuovamente in grado di erogare elettricità.

La *cella acido-piombo* (più comunemente chiamata accumulatore al piombo) di una batteria d'automobile è una cella secondaria che contiene un certo numero di griglie agenti da elettrodi (**Figura 4**). Pur presentando bassa energia specifica a causa dell'elevata area di superficie delle griglie, questa batteria è in grado di erogare correnti considerevoli per periodi di tempo limitati (per esempio il tempo di mettere in moto un veicolo). Inizialmente, gli elettrodi sono costituiti da una lega dura di piombo e antimonio ricoperta da una pasta di solfato di piombo(II). L'elettrolita è acido solforico diluito. Nel corso della prima carica, su uno degli elettrodi una parte del solfato di piombo si riduce a piombo; questo elettrodo fungerà da anodo al momento della scarica. Contemporaneamente, sempre durante la carica, sull'elettrodo che al momento della scarica fungerà da catodo il solfato di piombo(II) si ossida a ossido di piombo(IV). La cella, che ha un potenziale di 2 V, si usa in serie di sei, in modo da fornire 12 V, sufficienti a mettere in moto il motore della maggior parte dei veicoli.

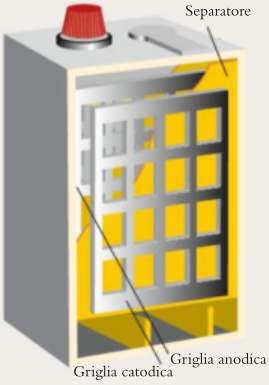


Figura 4 Un tipico accumulatore al piombo è costituito da sei celle collegate in serie, così da fornire un potenziale di circa 12 V.

I veicoli ibridi, per integrare l'energia erogata dalla combustone della benzina, fanno uso della *cella nichel-idruro metallico* (NiMH) ricaricabile. In questo tipo di batteria, l'idrogeno è immagazzinato sotto forma di idruro metallico, utilizzando una lega eterogenea di diversi metalli come il titanio, il vanadio, il cromo e il nichel. Tra i vantaggi di questa cella si ricordano il peso ridotto, l'elevata densità di energia (l'energia che il dispositivo è in grado di erogare divisa per il suo volume), una lunga durata, un'elevata capacità di caricare corrente, brevi tempi di carica e una lunga autonomia. Poiché costituite da materiali non tossici, lo smaltimento di simili batterie non costituisce un problema ambientale.

La *cella a ioni di litio* si adopera nei computer portatili per la possibilità che offre di essere ricaricata molte volte. Essa contiene un elettrolita costituito da ossido di polipropilene o di polietilene mescolato con sali di litio fusi e poi lasciato raffreddare. Il materiale risultante ha una consistenza gommosa, ma costituisce un buon conduttore di ioni Li^+. La bassa densità del litio gli garantisce la più elevata densità di energia oggi raggiungibile, e il potenziale elettrodico fortemente negativo del litio assicura potenziali di cella che raggiungono i 4 V.

La *cella a sodio-zolfo* è una delle più sorprendenti (**Figura 5**). Essa contiene reagenti liquidi (sodio e zolfo) e un elettrolita solido (una ceramica porosa a base di ossido di alluminio). Deve funzionare a temperature prossime a 320 °C e in caso di rottura risulta pericolosissima. La bassa densità del sodio conferisce a queste celle una energia specifica elevatissima. Il loro impiego comune è negli autoveicoli elettrici; una volta che il veicolo è in moto, il calore generato dalla batteria basta a mantenere la temperatura necessaria.

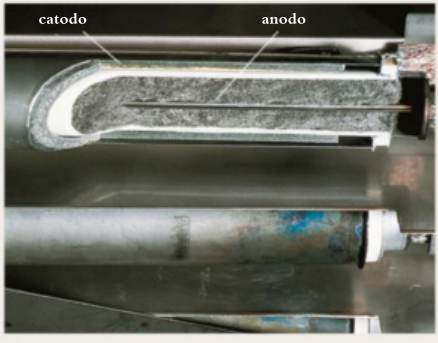


Figura 5 Una pila a sodio-zolfo adoperata in un veicolo elettrico. (Takeshi Takahara/Science Source.)

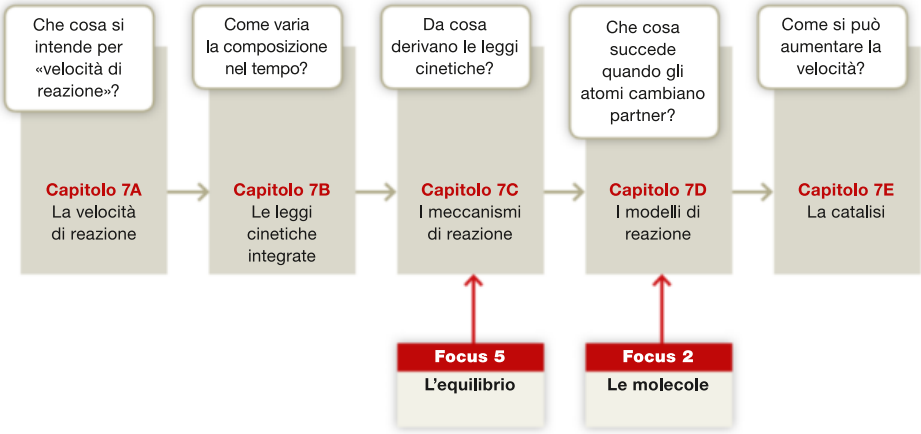
Esercizi correlati: 6.72–6.79.

Ulteriori letture

Breakthrough Technologies Institute, «The Online Fuel Cell Information Center», http://www.fuelcells.org/.
S. Ritter, «Sunny forecast for fuel cells», *Chemical and Engineering News*, vol. 86, 4 agosto, 2008, p. 7. D. Castelvecchi, «Is your phone out of juice? Biological fuel cells turns drinks into power», *Science News*, vol. 171, 31 marzo, 2007, p. 197.
S. M. Kwan e K. L. Yeung, «Zeolite micro fuel cell» *Chemical Communications*, 2008, p. 3631.

FOCUS 7

La cinetica



La termodinamica (Focus 4) permette di predire la direzione spontanea di una reazione chimica e la composizione di equilibrio (Focus 5), ma non dice nulla riguardo alla velocità con cui la reazione raggiunge tale equilibrio. Alcune reazioni spontanee, come la decomposizione del benzene in carbonio e idrogeno, sono talmente lente che non sembrano avvenire affatto, mentre altre, come il trasferimento protonico, raggiungono l'equilibrio molto velocemente. In questo capitolo affronteremo nel dettaglio lo svolgimento delle reazioni, i fattori che ne determinano la velocità e i modi per controllare tale velocità. Lo studio della velocità delle reazioni chimiche prende il nome di cinetica chimica.

Il Capitolo 7A introduce il concetto di velocità di reazione e spiega come questa può essere espressa in funzione della concentrazione dei reagenti (e talvolta dei prodotti). L'esistenza di tali espressioni, note come «leggi cinetiche», permette di classificare le reazioni in base al loro comportamento cinetico. Una legge cinetica viene espressa in funzione di una «costante di velocità» parametro che caratterizza la velocità di una determinata reazione. Il Capitolo 7B descrive i metodi sperimentali usati per determinare le costanti cinetiche e mostra come tale informazione venga usata per prevedere la concentrazione di reagenti e prodotti in qualsiasi momento della reazione.

Le leggi cinetiche sono importanti perché forniscono indizi sul modo in cui le reazioni si svolgono a livello molecolare. In particolare, come mostrato nel Capitolo 7C, esse forniscono un criterio per valutare se un determinato «meccanismo di reazione», cioè una sequenza di passaggi mediante i quali avviene la reazione complessiva, sia plausibile o meno. Allo stesso modo, nel Capitolo 7D vedremo che il valore della costante cinetica e il modo in cui essa varia con la

temperatura possono essere usati per costruire modelli che mostrano in dettaglio ciò che avviene durante una reazione, quando i legami si rompono e gli atomi cambiano partner. Tali dettagli permettono di capire come funziona la catalisi (Capitolo 7E) e come gli enzimi, cioè gli analoghi biologici dei catalizzatori, agiscono all'interno degli organismi.

CAPITOLO **7A**

La velocità di reazione

Che cosa si intende per «velocità di reazione»?

Come varia la composizione nel tempo?

Capitolo 7A La velocità di reazione → **Capitolo 7B** Le leggi cinetiche integrate

Dal punto di vista qualitativo possiamo affermare che una reazione è veloce se i prodotti si formano velocemente, come accade nelle precipitazioni o nelle esplosioni (Figura 7A.1), ed è lenta se i prodotti impiegano molto tempo per formarsi, come avviene nella corrosione o nella decomposizione dei materiali organici (Figura 7A.2). In ogni caso, è importante riuscire a esprimere e misurare quantitativamente la velocità di una reazione, in modo da identificare i modelli che descrivono come tale velocità dipende dalle condizioni sperimentali. Questi modelli, una volta stabiliti, possono essere usati per scoprire come la reazione si svolge a livello molecolare e come è possibile modificarne la resa.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Dobbiamo saper descrivere la velocità di una reazione chimica per essere in grado di predire la velocità alla quale i prodotti si formano o i reagenti si consumano.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo avere familiarità con le unità di concentrazione (*Fondamenti* G) e la legge dei gas ideali (Capitolo 3B).

7A.1 La concentrazione e la velocità di reazione

Nella vita quotidiana una velocità si definisce come il rapporto tra il cambiamento di una proprietà e il tempo impiegato da tale cambiamento per avvenire. Per esempio, la velocità di un'automobile, ossia la velocità di cambiamento della sua posizione, è definita come il rapporto tra la distanza percorsa e il tempo impiegato a percorrerla. La *velocità media* in un determinato momento del viaggio si ottiene dividendo la distanza percorsa per l'intervallo di tempo del viaggio; la *velocità istantanea* è quella indicata dal tachimetro in un momento qualsiasi del viaggio. In chimica, la velocità viene espressa in modo simile. La **velocità di reazione**, analogamente alla velocità media di un'automobile, si definisce come la variazione della concentrazione di uno dei reagenti o dei prodotti divisa per l'intervallo di tempo durante il quale avviene tale variazione. Dato che la velocità può cambiare col trascorrere del tempo, si parla di una **velocità di reazione media** in un particolare intervallo di tempo. Questa viene defi-



Figura 7A.1 Le reazioni si svolgono a velocità molto diverse. Alcune, come questa esplosione all'esposizione militare di Nizhniy Tagil (Russia), sono velocissime. I gas sono prodotti improvvisamente dalle onde d'urto dell'esplosione. (Sergei Butorin/Shutterstock.)



Figura 7A.2 Alcune reazioni sono lentissime, come l'accumulo graduale della corrosione sulla prua del *Titanic* adagiato sul fondo dell'Oceano Atlantico. (Emary Kristof/National Geographic Creative.)

nita come il rapporto tra la variazione di concentrazione molare di un reagente R, $\Delta[R] = [R]_{t_2} - [R]_{t_1}$, e l'intervallo di tempo $\Delta t = t_2 - t_1$ durante il quale avviene tale variazione:

$$\text{velocità media di consumo di R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \qquad \textbf{(1a)}$$

Dato che nel corso di una reazione i reagenti si consumano, la concentrazione molare di R diminuisce progressivamente; di conseguenza $\Delta[R]$ è negativo. Il segno meno viene incluso nell'Equazione (**1a**) per fare in modo che la velocità risulti positiva, secondo una normale convenzione in cinetica chimica. Se invece si segue la concentrazione di un prodotto P, la velocità media sarà espressa nella forma:

$$\text{velocità media di formazione di P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad \textbf{(1b)}$$

In questa espressione $\Delta[P]$ è la variazione della concentrazione molare di P avvenuta durante l'intervallo di tempo Δt: si tratta di una quantità positiva, perché i prodotti si formano col passare del tempo.

È utile sapere che... a differenza di quanto avviene nella formulazione delle costanti di equilibrio, in cinetica chimica le parentesi quadre indicano la concentrazione con le unità in moli per litro ($mol \cdot L^{-1}$) esplicitate.

ESEMPIO 7A.1 **Il calcolo della velocità media di reazione**

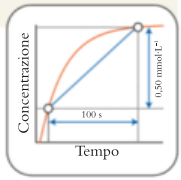
Supponete di aver bisogno di HI molto puro. Potreste prepararlo facendo reagire idrogeno e iodio direttamente mediante la reazione $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\ HI(g)$, a condizione che la reazione sia sufficientemente veloce. Potreste effettuare un esperimento per studiare la velocità di reazione e controllare se la preparazione di HI in questo processo è stata abbastanza rapida. Nell'intervallo di tempo di 100 s la concentrazione di HI è aumentata da 3,50 $mmol \cdot L^{-1}$ a 4,00 $mmol \cdot L^{-1}$. Qual era la velocità media di reazione?

STRATEGIA Sostituiamo i dati nell'Equazione (1b).

RISOLUZIONE

Dalla velocità media di formazione di $P = \Delta[P]/\Delta t$,

$$\begin{aligned}\text{Velocità media di formazione di HI} &= \frac{(4{,}00 - 3{,}50)\,(\text{mmol HI}) \cdot L^{-1}}{100\text{s}} \\ &= 5{,}0 \times 10^{-3} (\text{mmol HI}) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \\ &= 5{,}0\ (\mu\text{mol HI}) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}\end{aligned}$$



Nel grafico la pendenza della linea retta in blu corrisponde alla velocità media.

È utile sapere che... per motivi di chiarezza, è bene scegliere multipli delle unità di misura in modo da ridurre le potenze di dieci mostrate esplicitamente. In questo caso, poiché 10^{-3} mmol = 1 μmol, la velocità può essere espressa come 5,0 $(\mu mol\ HI) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Autoesame 7A.1A Effettuando la reazione $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\ HI(g)$ ad alta temperatura, la concentrazione di HI è aumentata da 4,20 $mmol \cdot L^{-1}$ a 6,00 $mmol \cdot L^{-1}$ in 200 s. Qual è stata la velocità media di reazione?

[*Risposta*: 9,00 $(\mu mol\ HI) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$]

Autoesame 7A.1B L'emoglobina (Hb) trasporta ossigeno in tutto l'organismo complessandolo: $Hb(aq) + O_2(aq) \longrightarrow HbO_2(aq)$. In una soluzione di emoglobina esposta all'ossigeno la concentrazione di emoglobina è diminuita da 1,2 $nmol \cdot L^{-1}$ (1 nmol = 10^{-9} mol) a 0,80 $nmol \cdot L^{-1}$ nell'arco di 0,10 μs. Qual è la velocità media di reazione con cui l'emoglobina ha reagito con l'ossigeno, in millimoli per litro per microsecondo?

Esercizi correlati 7A.3, 7A.4

Nell'Esempio 7A.1 abbiamo riportato la velocità di reazione in micromoli per litro per secondo ($\mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$), ma nel caso di reazioni più lente possiamo imbatterci in unità diverse (per esempio minuti, o persino ore). Inoltre, nel riportare una velocità di reazione, occorre specificare la specie alla quale la ve-

locità si riferisce, perché le singole specie vengono consumate o prodotte a velocità diverse a seconda della stechiometria di reazione. Nella reazione dell'Esempio 7A.1, la velocità di scomparsa di H_2 è la metà della velocità di formazione di HI, in quanto da una molecola di H_2 si formano due molecole di HI:

$$\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Per evitare l'ambiguità legata ai vari modi di riportare la velocità di reazione, si può riportare una velocità media unica senza specificare la specie. La **velocità media unica** di una reazione di tipo $a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$ è una qualsiasi delle seguenti quattro quantità:

$$\text{velocità media unica di reazione} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad (2)$$

Sarà la divisione per i coefficienti stechiometrici a tenere conto delle relazioni stechiometriche tra reagenti e prodotti. Quando si riporta la velocità media unica di reazione non è necessario specificare la specie, perché il valore è identico per tutte le specie interessate. La velocità media unica di reazione dipende però dai coefficienti stechiometrici dell'equazione bilanciata e quindi, nel riportare la velocità unica, occorre specificare l'equazione chimica.

Riflessione Di quale fattore cambia la velocità media unica di reazione se i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica raddoppiano?

Autoesame 7A.2A La velocità media della reazione $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ relativa a un certo periodo di tempo è 1,15 (mmol NH_3)·L^{-1}·h^{-1}. (a) Qual è la velocità media relativa allo stesso periodo di tempo espressa in funzione della scomparsa di H_2? (b) Qual è la velocità media unica?

[*Risposta*: (a) 1,72 (mmol H_2)·L^{-1}·h^{-1}; (b) 0,575 mmol·L^{-1}·h^{-1}].

Autoesame 7A.2B Considerate la reazione dell'Esempio 7A.1. Qual è (a) la velocità media di scomparsa di H_2 nella stessa reazione e (b) la velocità media unica, entrambe nello stesso periodo di tempo?

La tecnica sperimentale usata per misurare la velocità di una reazione dipende dalla velocità della reazione stessa. Quando la reazione è talmente veloce da concludersi nell'arco di qualche secondo occorre servirsi di tecniche speciali. Bisogna usare due accorgimenti: il primo consiste nell'avviare la reazione in un istante ben preciso, il secondo nel monitorare le concentrazioni in istanti precisi dopo l'avvio della reazione stessa. Le reazioni avviate dal mescolamento dei reagenti possono essere studiate con la **tecnica stopped flow** (a flusso interrotto), nella quale le soluzioni dei reagenti vengono introdotte velocemente in una camera di mescolamento e, nel giro di pochi millisecondi, si osserva la formazione dei prodotti o la scomparsa dei reagenti (**Figura 7A.3**). Questo procedimento è usato comunemente per studiare reazioni di importanza biologica come il ripiegamento delle proteine e le reazioni enzimatiche.

Alcune reazioni possono essere avviate da un impulso luminoso. I laser, essendo in grado di generare impulsi brevissimi in istanti esattamente noti, sono spesso usati per studiare tali cinetiche di reazione. La **spettroscopia**, ossia la determinazione della concentrazione mediante la misura dell'assorbimento di luce dell'analita (Tecniche principali 2), può rispondere molto velocemente ai cambiamenti di concentrazione ed è spesso utilizzata in combinazione con gli impulsi laser per lo studio di reazioni molto veloci. Per fare un esempio, supponiamo di studiare l'effetto di un clorofluorocarburo sulla concentrazione di ozono, un gas di colore blu. Potremmo usare uno spettroscopio per monitorare la luce assorbita dall'ozono e calcolare la concentrazione molare di O_3 dall'intensità di assorbimento. Con l'aiuto dei laser i chimici riescono a studiare reazioni che giungono a completamento nel giro di un picosecondo (1 ps = 10^{-12} s). Le tecniche più recenti consentono addirittura di monitorare reazioni che durano appena qualche femtosecondo (1 fs = 10^{-15}s, vedi **Scheda 7A.1**). L'atten-

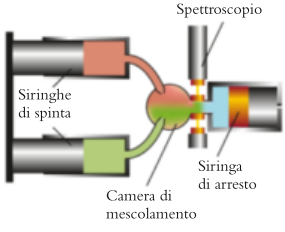


Figura 7A.3 Nell'esperimento a flusso interrotto (stopped flow) le siringhe di spinta (a sinistra) immettono le soluzioni dei reagenti nella camera di mescolamento, mentre la siringa di arresto (a destra) interrompe il flusso. L'avanzamento della reazione è monitorato per via spettroscopica in funzione del tempo.

SCHEDA 7A.1 Come facciamo a sapere... che cosa accade agli atomi durante la reazione?

Gli eventi più veloci che accadono a un atomo in una reazione chimica si collocano approssimativamente nella scala di tempo del femtosecondo (1 fs = 10^{-15} s). Questo è il tempo che un legame impiega a stirarsi o piegarsi e, in alcuni casi, a rompersi. Se riuscissimo a seguire gli atomi su questa scala di tempo potremmo girare un film sui cambiamenti che le molecole subiscono durante una reazione chimica. Il campo della *femtochimica*, cioè lo studio dei processi chimici ultraveloci, sta avvicinando gli scienziati alla realizzazione di questo sogno. I laser possono emettere impulsi di radiazione elettromagnetica molto intensi ma brevi, e quindi possono essere usati per studiare processi che avvengono su una scala temporale brevissima. Le ultime scoperte hanno permesso di spingere la scala temporale delle osservazioni fino alla regione dell'attosecondo (1 at = 10^{-18} s), dove persino il movimento degli elettroni risulta congelato.

Finora la tecnica è stata applicata solo a reazioni molto semplici. Per esempio, è possibile osservare la coppia ionica Na^+I^- mentre si decompone in fase gassosa in atomi di Na e I separati. All'inizio lo ione sodio e lo ione ioduro sono tenuti insieme dall'attrazione elettrostatica tra cariche opposte. Poi la coppia viene colpita da un impulso di radiazione laser di 1 femtosecondo. L'impulso eccita un elettrone dallo ione I^- allo ione Na^+, creando una molecola di NaI nella quale i due atomi sono uniti da un legame covalente. La molecola così formata si ritrova con una grande quantità di energia, e la lunghezza del legame varia mentre gli atomi oscillano avanti e indietro. A questo punto la molecola viene raggiunta da un secondo impulso di 1 fs. La radiazione di questo secondo impulso ha una frequenza che può essere assorbita dalla molecola solo quando i due atomi sono a una determinata distanza. Se l'impulso viene assorbito, sapremo che gli atomi della molecola in vibrazione si trovano esattamente a quella particolare distanza.

La Figura 1 mostra un risultato tipico: l'assorbimento presenta un massimo ogni volta che la lunghezza del legame Na—I ritorna al valore che corrisponde al secondo impulso. Partendo da un picco, l'atomo di sodio si allontana da quello di iodio raggiungendo un ventre della curva, per essere poi ricatturato in corrispondenza di un massimo. La separazione tra i massimi è di circa 1,3 ps, quindi l'atomo di Na impiega questo tempo per oscillare ed essere nuovamente ricatturato dall'atomo di I. I picchi diminuiscono progressivamente di intensità, dimostrando che a ogni oscillazione alcuni atomi di Na sfuggono a quelli di I con cui sono legati. Prima che l'atomo di Na sia certo di sfuggire occorrono circa 10 oscillazioni. Ripetendo l'esperimento con il bromuro di sodio, l'atomo di sodio evade dopo circa un'oscillazione; ciò dimostra che un atomo di Na può sfuggire da un atomo di Br più facilmente che da un atomo di I.

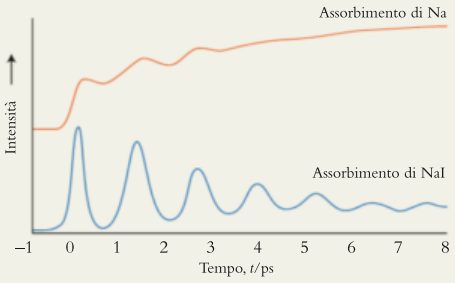


Figura 1 Spettro al femtosecondo della molecola di NaI in fase gassosa mentre si dissocia in atomi separati. Nello spettro in basso (in blu) si osserva un picco ogni volta che la lunghezza del legame Na—I raggiunge un determinato valore. Lo spettro in alto (in arancione) mostra la formazione di atomi di Na man mano che sfuggono dalla molecola di NaI.

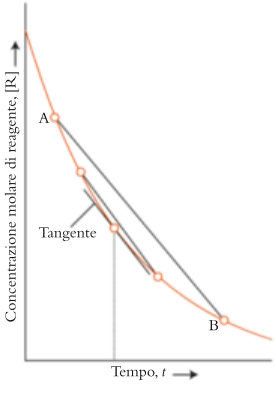


Figura 7A.4 La velocità di reazione è la variazione della concentrazione di un reagente (o di un prodotto) divisa per l'intervallo di tempo in cui si verifica tale variazione (per esempio, la pendenza della retta AB). La velocità *istantanea* è la pendenza della tangente alla curva nell'istante d'interesse.

zione dei chimici si sta ora rivolgendo verso processi che avvengono nella scala temporale dell' attosecondo (1 as = 10^{-18} s), alla quale gli atomi sembrano praticamente immobili e vengono colti nell'atto di reagire.

La velocità media di una reazione è il rapporto tra la variazione della concentrazione di una specie e il tempo durante il quale avviene tale variazione; la velocità media unica è la velocità media divisa per il coefficiente stechiometrico della specie in esame. Le tecniche spettroscopiche sono ampiamente usate per studiare la velocità di reazione, specialmente nel caso di reazioni veloci.

7A.2 La velocità istantanea di reazione

Come nel caso della velocità di un'automobile, è spesso più importante conoscere la velocità istantanea di una reazione piuttosto che la velocità media in un lungo intervallo di tempo. La maggior parte delle reazioni rallenta man mano che i reagenti si consumano. Per determinare la velocità di reazione in un dato istante nel corso della reazione, dobbiamo effettuare due misure di concentrazione e tali misure devono essere il più vicino possibile tra loro nel tempo. Avvicinando sempre di più i due punti sulla curva, la linea che li unisce finisce per coincidere con la tangente alla curva, cioè con la retta che tocca la curva in un solo punto e indica la pendenza della curva in quel punto (Figura 7A.4). Questa pendenza, che cambia nel corso della reazione, è detta **velocità istantanea di reazione** in un determinato istante di tempo (Figura 7A.5). D'ora in avanti, ogniqualvolta parleremo di velocità di reazione, ci riferiremo sempre alla ve-

locità istantanea. Le definizioni delle Equazioni 1 e 2 si possono adattare facilmente alla velocità istantanea di reazione.

COME SI FA?

Per formulare l'espressione della velocità istantanea di una reazione, consideriamo un intervallo di tempo Δt talmente piccolo da rendere t e $t + \Delta t$ vicinissimi tra loro. Determiniamo la concentrazione di un reagente o di un prodotto in ognuno di questi tempi e calcoliamo la velocità media dall'Equazione 1. Poi riduciamo ulteriormente tale intervallo e ripetiamo il calcolo. Possiamo immaginare di continuare questo processo fino a quando l'intervallo Δt è diventato infinitamente piccolo (lo denoteremo dt) per cui la variazione di concentrazione molare del reagente R è divenuta anch'essa infinitesima (a sua volta denotata d[R]). A questo punto possiamo calcolare la velocità istantanea:

$$\text{velocità di consumo di R} = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t}$$

Per il prodotto P scriveremo:

$$\text{velocità di formazione di P} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$$

I «coefficienti differenziali», cioè i termini d[R]/dt e d[P]/dt, sono le espressioni matematiche della pendenza della tangente alla curva nel tempo in esame. Analogamente, la velocità istantanea unica di reazione è definita mediante l'Equazione 2, ma con i coefficienti differenziali al posto di Δ[R]/Δt o di Δ[P]/Δt:

$$\text{velocità di reazione} = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{D}]}{\mathrm{d}t}$$

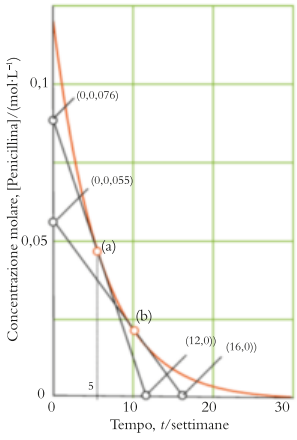


Figura 7A.5 Due esempi di determinazione della velocità di deterioramento della penicillina durante la conservazione. Si vede come la velocità istantanea (pendenza della tangente alla curva) a 5 settimane (a) sia maggiore di quella a 10 settimane (b), quando è presente meno penicillina.

Essendo difficile tracciare a occhio una tangente, conviene adoperare un computer per analizzare i grafici concentrazione/tempo. Un metodo migliore, che esamineremo nel Capitolo 7B, consiste nel riportare le velocità con un procedimento che, pur essendo basato su queste definizioni, evita del tutto l'uso delle tangenti.

La velocità istantanea di reazione è la pendenza della tangente al grafico concentrazione/tempo; nella maggior parte dei casi la velocità di reazione diminuisce con il procedere della reazione.

7A.3 Le leggi cinetiche e l'ordine di reazione

L'andamento dei dati relativi alla velocità di reazione può essere spesso identificato esaminando la **velocità iniziale** di reazione, cioè la velocità istantanea all'inizio della reazione (Figura 7A.6). Il vantaggio di esaminare la velocità iniziale è che all'inizio di una reazione non vi sono prodotti, che altrimenti potrebbero influenzare la velocità rendendone l'interpretazione piuttosto complicata.

Per capire come si misura la velocità iniziale, supponiamo di misurare diverse quantità di pentossido di diazoto solido (N_2O_5) in cinque palloni di volume uguale. Immergiamo poi tutti i palloni in un termostato a 65 °C per vaporizzare il solido e registriamo continuamente per via spettroscopica la concentrazione di N_2O_5 residuo in ciascun pallone man mano che l'ossido si decompone:

$$2\ \mathrm{N_2O_5(g)} \longrightarrow 4\ \mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \qquad \textbf{(A)}$$

Ciascun pallone ha una diversa concentrazione iniziale di N_2O_5. La velocità iniziale di reazione in ciascun pallone può essere determinata riportando in un grafico la concentrazione in funzione del tempo e tracciando la tangente a ciascuna curva nel tempo $t = 0$ (le rette in nero della Figura 7A.6). Le velocità iniziali maggiori di decomposizione del vapore (cioè le tangenti più ripide) vengono misurate nei palloni con le concentrazioni iniziali maggiori di N_2O_5. Un modo per stabilire l'andamento dei dati consiste nel diagrammare la velocità iniziale in funzione della concentrazione iniziale di N_2O_5 e nell'esaminare

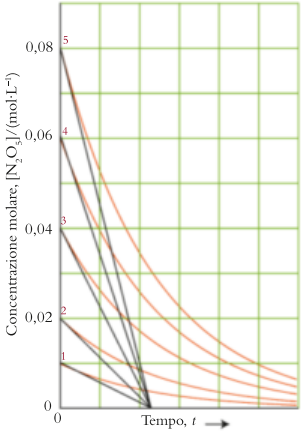


Figura 7A.6 Le curve arancioni mostrano come varia nel tempo la concentrazione di N_2O_5 in rapporto a cinque diverse concentrazioni iniziali. La velocità iniziale di consumo di N_2O_5 può essere determinata tracciando una tangente (in nero) a ciascuna curva all'inizio della reazione.

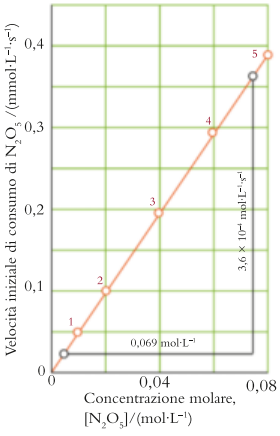


Figura 7A.7 Questo grafico è stato ottenuto riportando le cinque velocità iniziali di Figura 7A.6 in funzione della concentrazione iniziale di N_2O_5. La velocità iniziale è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale. Il grafico illustra anche come calcolare la pendenza della retta in base a due punti.

il tipo di curva ottenuta. Nel nostro caso, i dati si dispongono in linea retta, indicando che la velocità iniziale è proporzionale alla concentrazione iniziale di N_2O_5 (Figura 7A.7):

$$\text{velocità iniziale di consumo di } N_2O_5 \propto [N_2O_5]_{\text{iniziale}}$$

Introducendo una costante k_v, possiamo scrivere questa proporzionalità sotto forma di uguaglianza:

$$\text{velocità iniziale di consumo di } N_2O_5 = k_v \times [N_2O_5]_{\text{iniziale}}$$

La costante k_v è detta **costante cinetica** di reazione; essa è caratteristica della reazione, nel senso che reazioni diverse hanno costanti cinetiche diverse, e dipende dalla temperatura alla quale avviene la reazione. Il valore sperimentale di k_v per il processo suddetto a 65 °C, cioè la pendenza della retta nella Figura 7A.7, è $5{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1}.

La velocità iniziale della reazione A è dunque proporzionale alla concentrazione iniziale di N_2O_5. Se seguiamo la velocità di reazione in uno dei palloni man mano che la reazione procede, troveremo che quando la concentrazione di N_2O_5 diminuisce anche la velocità diminuisce. Più precisamente, in qualsiasi istante la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di N_2O_5 residua in quell'istante, secondo la stessa costante di proporzionalità k_v. Concludiamo quindi che in *qualunque* momento della reazione

$$\text{velocità di consumo di } N_2O_5 = k_v[N_2O_5]$$

dove $[N_2O_5]$ è la concentrazione molare di N_2O_5. Tale equazione è un esempio di **legge cinetica**, cioè un'espressione della velocità di reazione istantanea in funzione della concentrazione di un reagente in un determinato istante di tempo. Ogni reazione ha la propria legge cinetica caratteristica e la propria costante di velocità k_v (Tabella 7A.1). Le leggi cinetiche possono includere la concentrazione dei reagenti oppure quella dei prodotti.

Non tutte le leggi cinetiche manifestano la stessa dipendenza dalla concentrazione. Se le misure di prima vengono effettuate sulla reazione

$$2\ NO_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) + O_2(g) \qquad \textbf{(B)}$$

Tabella 7A.1

Leggi cinetiche e costanti cinetiche

Reazione	Legge cinetica*	Temperatura, T/K†	Costante cinetica
Fase gassosa			
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$	$k_v[H_2][I_2]$	500	$4{,}3 \times 10^{-7}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
		600	$4{,}4 \times 10^{-4}$
		700	$6{,}3 \times 10^{-2}$
		800	2,6
$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$	$k_v[HI]^2$	500	$6{,}4 \times 10^{-9}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
		600	$9{,}7 \times 10^{-6}$
		700	$1{,}8 \times 10^{-3}$
		800	$9{,}7 \times 10^{-2}$
$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$k_v[N_2O_5]$	298	$3{,}7 \times 10^{-5}$ s^{-1}
		318	$5{,}1 \times 10^{-4}$
		328	$1{,}7 \times 10^{-3}$
		338	$5{,}2 \times 10^{-3}$
$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$	$k_v[N_2O]$	1000	0,76 s^{-1}
		1050	3,4
$2\ NO_2 \rightarrow 2\ NO + O_2$	$k_v[NO_2]^2$	573	0,54 L·mol^{-1}·s^{-1}
$C_2H_6 \rightarrow 2\ CH_3$	$k_v[C_2H_6]$	973	$5{,}5 \times 10^{-4}$ s^{-1}
ciclopropano → propene	k_v[ciclopropano]	773	$6{,}7 \times 10^{-4}$ s^{-1}
Soluzione acquosa			
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\ H_2O$	$k_v[H_3O^+][OH^-]$	298	$1{,}5 \times 10^{11}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$	$k_v[CH_3Br][OH^-]$	298	$2{,}8 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	$k_v[C_{12}H_{22}O_{11}][H_3O^+]$	298	$1{,}8 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1}·s^{-1}

*Per la velocità istantanea unica.
†Tre cifre significative.

Figura 7A.8 (a) Diagrammando la velocità di scomparsa di NO_2 in funzione della sua concentrazione, non si ottiene una retta. (b) Invece, riportando in un grafico la velocità in funzione del quadrato della concentrazione, si ottiene una retta, segno che la velocità è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione.

il grafico della velocità di reazione in funzione della concentrazione di NO_2 (Figura 7A.8a) non risulta rettilineo. Se però diagrammiamo la velocità in funzione del *quadrato* della concentrazione di NO_2 (Figura 7A.8b), allora otteniamo una retta e ciò prova che la velocità è proporzionale al quadrato della concentrazione:

$$\text{velocità di consumo di } NO_2 = k_v[NO_2]^2$$

Dalla pendenza della retta in Figura 7A.8b ricaviamo $k_v = 0{,}54\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 300 °C.

Le leggi cinetiche relative alla decomposizione di N_2O_5 ed NO_2 sono diverse, ma entrambe presentano la forma

$$\text{velocità} = \text{costante} \times [\text{concentrazione}]^a \qquad (3)$$

dove $a = 1$ per la decomposizione di N_2O_5 e $a = 2$ per quella di NO_2. La decomposizione di N_2O_5 è un esempio di **reazione del primo ordine**, in quanto la velocità è proporzionale alla *prima* potenza della concentrazione (cioè $a = 1$). La decomposizione di NO_2 è invece un esempio di **reazione del secondo ordine**, perché la velocità è proporzionale alla *seconda* potenza della concentrazione (cioè $a = 2$). Raddoppiando la concentrazione di reagente in una reazione del primo ordine, la velocità di reazione raddoppia; raddoppiando la concentrazione di reagente in una reazione del secondo ordine, invece, la velocità aumenta di un fattore $2^2 = 4$.

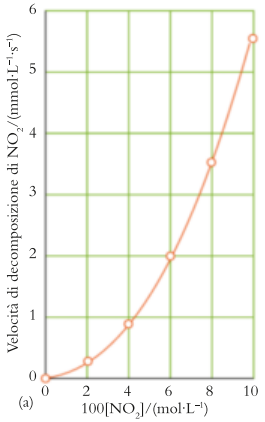
Molte delle reazioni che prenderemo in considerazione appartengono al primo o al secondo ordine, ma ve ne sono alcune di ordine diverso (e dunque con un diverso valore di a nell'Equazione 3). Per esempio, l'ammoniaca si decompone in azoto e idrogeno su un filo di platino riscaldato secondo la reazione:

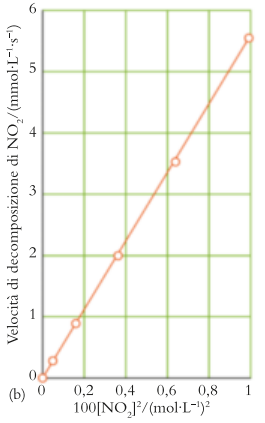
$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g) \qquad (\mathbf{C})$$

Gli esperimenti mostrano che la decomposizione si svolge a velocità costante fino alla totale scomparsa di ammoniaca (Figura 7A.9). La legge cinetica è quindi

$$\text{velocità di consumo di } NH_3 = k_v$$

Ossia la velocità è indipendente dalla concentrazione di ammoniaca, fin quando questa è presente. Tale reazione costituisce un esempio di **reazione di ordine zero**, cioè di reazione la cui velocità è del tutto indipendente dalla concentrazione di reagente (a condizione che sia presente).





O Le reazioni di ordine zero sono così chiamate perché velocità = $k_v \times (\text{concentrazione})^0 = k_v$.

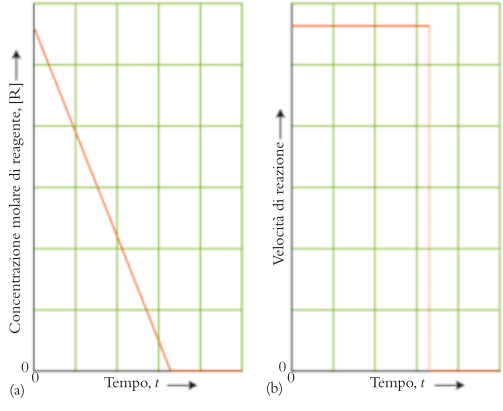


Figura 7A.9 (a) In una reazione di ordine zero la concentrazione di reagente diminuisce a velocità costante fino a esaurimento del reagente. (b) La velocità di una reazione di ordine zero è indipendente dalla concentrazione di reagente e rimane costante fino a quando tutto il reagente non viene consumato, dopodiché si azzera bruscamente.

Possiamo riepilogare le leggi cinetiche per gli ordini di reazione più comuni in questo modo:

Ordine rispetto ad A	Legge cinetica
0	Velocità $= k_v$
1	Velocità $= k_v[A]$
2	Velocità $= k_v[A]^2$

In ciascuna espressione il termine «velocità» sta per velocità istantanea e [A] è la concentrazione di reagente in un determinato istante di tempo. Un punto molto importante è il seguente:

> La legge cinetica di una reazione viene determinata sperimentalmente e in genere non può essere ricavata a partire dall'equazione chimica della reazione.

Per esempio, sia la decomposizione di N_2O_5 (reazione A) sia la decomposizione di NO_2 (reazione B) presentano il coefficiente stechiometrico 2 per il reagente, ma una reazione è del primo ordine e l'altra del secondo.

Molte reazioni hanno leggi cinetiche che dipendono dalla concentrazione di più di un reagente; ne è un esempio la reazione redox tra ioni persolfato e ioni ioduro:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \qquad (\mathbf{D})$$

La legge cinetica ricavata sperimentalmente per questa reazione è

$$\text{velocità di consumo di } S_2O_8^{2-} = k_v[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

In tal caso diremo che la reazione è del primo ordine rispetto a $S_2O_8^{2-}$ e del primo ordine rispetto a I^-. Raddoppiando la concentrazione dello ione $S_2O_8^{2-}$ oppure quella dello ione I^-, la velocità di reazione raddoppia; raddoppiando invece la concentrazione di entrambi i reagenti, la velocità di reazione si quadruplica. L'ordine *complessivo* di questa reazione è la somma dei due ordini, ossia 2. In generale, se

$$\text{velocità} = k_v[A]^a[B]^b\ldots \qquad (\mathbf{4})$$

l'**ordine complessivo** (o **totale**) è dato dalla somma degli esponenti $a + b\ldots$.

Le unità di misura di k_v dipendono dall'ordine totale di reazione e fanno in modo che il prodotto $k_v \times$ (concentrazione)^a abbia le stesse unità di misura della velocità, ovvero di una concentrazione/tempo. Perciò, quando la concentrazione è espressa in moli per litro e la velocità è espressa in $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$, le unità di k_v sono le seguenti.

Ordine totale	1	2	3
Unità di k_v	s^{-1}	$L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	$L^2{\cdot}mol^{-2}{\cdot}s^{-1}$

e così via. Se la concentrazione dei reagenti è espressa come pressione parziale in kilopascal e la velocità è riportata in $kPa{\cdot}s^{-1}$, le unità di k_v diventano:

Ordine totale	1	2	3
Unità di k_v	s^{-1}	$kPa^{-1}{\cdot}s^{-1}$	$kPa^{-2}{\cdot}s^{-1}$

Riflessione Quali sarebbero le unità di misura di k_v per un ordine complessivo di 3/2 se le concentrazioni fossero espresse in grammi per millilitro ($g{\cdot}mL^{-1}$)?

La legge dei gas ideali $PV = nRT$ implica che $n/V = P/RT$, quindi n/V è proporzionale alla pressione. Poiché n/V è una concentrazione (espressa in $mol{\cdot}L^{-1}$), la concentrazione è proporzionale alla pressione, per cui la pressione può essere usata come misura della concentrazione.

Autoesame 7A.3A Raddoppiando la concentrazione di NO, la velocità della reazione $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ aumenta di quattro volte. Se si raddoppia sia la concentrazione di O_2 sia quella di NO, la velocità aumenta di otto volte. Quali sono (a) l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente, (b) l'ordine di reazione complessivo e (c) le unità di misura di k_v se la velocità è espressa in moli per litro per secondo?

[*Risposta*: (a) Secondo ordine rispetto a NO, primo rispetto a O_2; (b) terzo ordine complessivo; (c) $L^2{\cdot}mol^{-2}{\cdot}s^{-1}$]

Autoesame 7A.3B Quando si raddoppia la concentrazione di 2-bromo-2-metilpropano (C_4H_9Br) la velocità della reazione $C_4H_9Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + Br^-(aq)$ aumenta di un fattore 2. Raddoppiando sia la concentrazione di C_4H_9Br sia quella di OH^-, la velocità aumenta ugualmente di un fattore 2. Quali sono (a) l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente, (b) l'ordine di reazione complessivo e (c) le unità di misura di k_v se la velocità è espressa in moli per litro per secondo?

Le leggi cinetiche di reazione sono espressioni empiriche, vale a dire espressioni determinate sperimentalmente, quindi non dobbiamo stupirci se a volte gli ordini non sono semplici numeri interi positivi. Per esempio, l'ordine può essere un numero negativo, come in (concentrazione)$^{-1}$ che corrisponde a un ordine -1. Poiché $[A]^{-1} = 1/[A]$, un ordine negativo significa che la concentrazione compare al denominatore della legge cinetica. Ciò vuol dire che un aumento di concentrazione della specie in esame, solitamente un prodotto, rallenta la reazione in quanto quella specie prende parte alla reazione inversa. Ne è un esempio la decomposizione dell'ozono (O_3) nell'atmosfera superiore:

$$2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g) \qquad \textbf{(E)}$$

La legge cinetica determinata sperimentalmente per questa reazione è

$$\text{velocità} = k_v \frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k_v[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

Essa afferma che la reazione è più lenta nelle regioni dell'atmosfera dove abbondano le molecole di O_2. In seguito ci serviremo di tale legge cinetica per tentare di comprendere le modalità di svolgimento della reazione.

Si noti che la legge cinetica può dipendere sia dalla concentrazione dei prodotti sia da quella dei reagenti.

Alcune reazioni presentano ordine frazionario. Per esempio, l'ossidazione del diossido di zolfo a triossido di zolfo in presenza di platino,

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2\ SO_3(g)$$

risulta governata dalla legge cinetica

$$\text{velocità} = k_v \frac{[SO_2]}{[SO_3]^{1/2}} = k_v[SO_2]\,[SO_3]^{-1/2}$$

quindi l'ordine complessivo è $1 - 1/2 = 1/2$. La presenza di $[SO_3]$ al denominatore significa che la reazione rallenta all'aumentare della concentrazione del prodotto. Anche in questo caso la legge cinetica fornisce indicazioni su come avviene la reazione

Tutte le reazioni considerate in questo capitolo sono omogenee e tutte, tranne quelle di ordine zero, sono descritte da una legge cinetica che dipende dalla concentrazione di uno o più reagenti. Per aumentare la velocità basta quindi aumentare la concentrazione di uno dei reagenti. Analogamente, la velocità di una reazione eterogenea può essere aumentata incrementando l'area superficiale di un reagente allo stato solido (Figura 7A.10).



Figura 7A.10 Le pentole e le padelle di ferro possono essere scaldate alla fiamma senza prendere fuoco. Invece una polvere di limatura di ferro finemente suddivisa si ossida rapidamente all'aria formando Fe_2O_3, perché la polvere presenta un'area superficiale molto maggiore a disposizione per la reazione. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

ESEMPIO 7A.2 **Come ricavare l'ordine di reazione e la legge cinetica dai dati sperimentali**

Se decidete di intraprendere una carriera in chimica fisica o in chimica inorganica, un giorno potreste ritrovarvi a studiare la velocità di reazione dello ione bromato con lo ione bromuro. Supponete di effettuare quattro esperimenti per scoprire come varia la velocità iniziale di scomparsa degli ioni BrO_3^- al variare della concentrazione dei reagenti nel corso della reazione

$$BrO_3^-(aq) + 5\ Br^-(aq) + 6\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 3\ Br_2(aq) + 9\ H_2O(l).$$

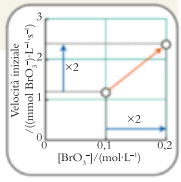
(a) In base ai dati sperimentali riportati nella tabella seguente, determinate l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e l'ordine complessivo. (b) Formulate la legge cinetica della reazione e determinate il valore di k_v.

Esperimento	Concentrazione iniziale, [J]/(mol·L^{-1})			Velocità iniziale, (mmol BrO_3^-)·L^{-1}·s^{-1}
	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,5
4	0,20	0,10	0,15	5,5

STRATEGIA Supponiamo di aumentare la concentrazione della sostanza A senza variare le altre concentrazioni. Dalla legge cinetica generica, velocità $= k_v\,[A]^a[B]^b$, sappiamo che, se la concentrazione di A aumenta di un fattore f, la velocità aumenta di f^a. Per isolare l'effetto di ognuna delle sostanze, confrontiamo a turno gli esperimenti che differiscono per la concentrazione di una sola sostanza.

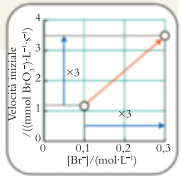
RISOLUZIONE

(a) *Ordine rispetto a* BrO_3^-:
Confronto degli esperimenti 1 e 2.



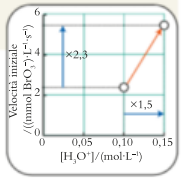
Negli esperimenti 1 e 2, la concentrazione di BrO_3^- raddoppia ($f = 2$) mentre le altre concentrazioni rimangono costanti. Poiché anche la velocità raddoppia, $f^a = (2)^a = 2$. Quindi $a = 1$ e la reazione è del primo ordine rispetto a BrO_3^-.

Ordine rispetto a Br^-:
Confronto degli esperimenti 1 e 3.



Negli esperimenti 1 e 3, mantenendo costanti le altre concentrazioni e variando di un fattore 3,0 la concentrazione di Br^- ($f = 3{,}0$), la velocità cambia di un fattore 3,5/1,2 = 2,9. Tenendo conto degli errori sperimentali, $f^b = (3{,}0)^b = 3$, quindi $b = 1$ e la reazione è del primo ordine rispetto a Br^-.

Ordine rispetto a H_3O^+:
Confronto degli esperimenti 2 e 4.



Passando dall'esperimento 2 all'esperimento 4, la concentrazione degli ioni idronio aumenta di un fattore 1,5 ($f = 1{,}5$) e la velocità aumenta di 5,5/2,4 = 2,3, mentre le altre concentrazioni rimangono costanti. Pertanto, $f^c = (1{,}5)^c = 2{,}3$. Per risolvere l'equazione $(1{,}5)^c = 2{,}3$ (e in generale $f^c = x$) si esegue il logaritmo di ciascun membro.

Da $f^c = x$, si ottiene $\ln f^c = c \ln f = \ln x$, e quindi $c = (\ln x)/(\ln f)$,

$$c = \frac{\ln 2{,}3}{\ln 1{,}5} = 2{,}0$$

La reazione risulta del secondo ordine rispetto a H_3O^+. Possiamo controllare il risultato verificando che $(1{,}5)^2 = 2{,}3$. L'ordine complessivo è 1 + 1 + 2 = 4.
(b) La legge cinetica è

$$\text{velocità di consumo di } BrO_3^- = k_v\,[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$$

k_v viene determinata introducendo i valori di uno degli esperimenti nella legge cinetica e risolvendo l'equazione in funzione di k_v. Per esempio, nell'esperimento 4 la velocità di reazione è 5,5 mmol·L^{-1}·s^{-1} = 5,5·10^{-3} mol·L^{-1}·s^{-1} ; sostituiamo quindi le concentrazioni nella legge di velocità e risolviamo rispetto a k_v:

da k_v = (velocità di consumo di BrO_3^-)/$[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$,

$$k_v = \frac{5{,}5 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{(0{,}20\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}10\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0{,}15\ \text{mol·L}^{-1})^2} = 12\ \text{L}^3\text{·mol}^{-3}\text{·s}^{-1}$$

CONCLUSIONE Il valore medio di k_v calcolato da tutti e quattro gli esperimenti è 12 $L^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}$.

Autoesame 7A.4A La reazione $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ si verifica in genere quando NO viene rilasciato nell'atmosfera dai gas di scarico delle automobili. Formulate la legge cinetica relativa al consumo di NO e determinate il valore di k_v in base ai dati seguenti:

	Concentrazione iniziale, [J]/(mol·L^{-1})		Velocità iniziale, ((mmol NO)·L^{-1}·s^{-1})
Esperimento	NO	O_2	
1	0,012	0,020	0,102
2	0,024	0,020	0,408
3	0,024	0,040	0,816

[*Risposta*: velocità di consumo di NO = $k_v[NO_2]^2[O_2]$; con i dati dell'esperimento 1, $k_v = 3{,}5 \times 10^4\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$]

Autoesame 7A.4B Il cloruro di carbonile o fosgene ($COCl_2$) è un gas altamente tossico usato nella sintesi di numerosi composti organici. Servendovi dei dati seguenti raccolti a una certa temperatura, scrivete la legge cinetica e stabilite il valore di k_v della reazione usata per produrre il cloruro di carbonile: $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$:

	Concentrazione iniziale, [J]/(mol·L^{-1})		Velocità iniziale, ((mmol $COCl_2$)·L^{-1}·s^{-1})
Esperimento	CO	Cl_2	
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,241
3	0,24	0,40	0,682

Suggerimento: uno degli ordini non è un numero intero.

Esercizi correlati 7A.13–7A.18

L'ordine di reazione è l'esponente al quale viene elevata la concentrazione di una specie nella legge cinetica; l'ordine complessivo è la somma dei singoli ordini.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato a definire la velocità di reazione per la formazione dei prodotti o la scomparsa dei reagenti. Avete visto come si definisce la velocità unica di una reazione. Avete anche imparato a determinare la velocità di reazione a partire dai dati sperimentali e a usare tale velocità per scrivere la legge cinetica di reazione.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Scrivere la velocità unica di reazione per una reazione chimica (Paragrafo 7A.1).
- ☐ **2.** Calcolare la velocità media di reazione a partire dai dati sperimentali (Esempio 7A.1).
- ☐ **3.** Usare i dati sperimentali per determinare l'ordine di reazione e scrivere la legge cinetica di reazione (Esempio 7A.2).

CAPITOLO 7A Esercizi

Tutte le velocità sono velocità uniche di reazione, salvo indicazione diversa. Le costanti di velocità sono elencate nella Tabella 7A.1.

7A.1 Completate le seguenti affermazioni relative alla produzione di ammoniaca mediante il processo Haber, la cui reazione complessiva è $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$. (a) La velocità di consumo di N_2 è _____ volte la velocità di consumo di H_2. (b) La velocità di formazione di NH_3 è _____ volte la velocità di consumo di H_2. (c) La velocità di formazione di NH_3 è _____ volte la velocità di consumo di N_2.

7A.2 Completate le seguenti affermazioni relative alla reazione $6\ Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\ Li_3N(s)$. (a) La velocità di consumo di N_2 è _____ volte la velocità di formazione di Li_3N. (b) La velocità di formazione di Li_3N è _____ la velocità di consumo di Li. (c) La velocità di consumo di N_2 è _____ volte quella di scomparsa di Li.

7A.3 L'etene è un componente del gas naturale la cui combustione è stata studiata a fondo. A una certa temperatura e pressione, la velocità unica della reazione di combustione $C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$ è 0,44 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Con quale velocità reagisce l'ossigeno? (b) Qual è la velocità di formazione dell'acqua?

7A.4 La «reazione dell'orologio di iodio» è una famosa dimostrazione chimica. Nel corso di tale dimostrazione, lo ione I_3^- si forma mediante la razione $S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \rightarrow 2\ SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$. In un esperimento la velocità unica di reazione è risultata 4,5 $\mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. (a) Qual era la velocità di reazione dello ione ioduro? (b) Qual era la velocità di formazione degli ioni solfato?

7A.5 Per la decomposizione dello ioduro di idrogeno gassoso, $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ a 700 K, si ottengono i dai riportati nella tabella sottostante.

Tempo t**/s**	0	1000	2000	3000	4000	5000
[HI]/(mmol·L^{-1})	10,0	4,4	2,8	2,1	1,6	1,3

(a) Usando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo diagrammate la concentrazione di HI in funzione del tempo. (b) Stimate la velocità di decomposizione di HI per ogni tempo riportato in tabella. (c) Diagrammate le concentrazioni di H_2 e di I_2 in funzione del tempo sullo stesso grafico.

7A.6 La decomposizione del pentossido di diazoto gassoso nella reazione $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ a 298 K fornisce i seguenti dati:

Tempo t**/s**	0	1,11	2,22	3,33	4,44
[N_2O_5] (mmol·L^{-1})	2,15	1,88	1,64	1,43	1,25

(a) Usando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo diagrammate la concentrazione di N_2O_5 in funzione del tempo. (b) Stimate la velocità di decomposizione di N_2O_5 per ogni tempo riportato in tabella. (c) Diagrammate le concentrazioni di NO_2 e di O_2 in funzione del tempo sullo stesso grafico.

7A.7 Indicate le unità di misura delle costanti cinetiche quando le concentrazioni sono espresse in moli per litro e il tempo in secondi, relativamente alle: (a) reazioni di ordine zero; (b) reazioni del primo ordine; (c) reazioni del secondo ordine.

7A.8 Le leggi cinetiche delle reazioni in fase gassosa possono anche essere espresse in funzione delle pressioni parziali, per esempio nella forma $velocità = k_v P_J$ per una reazione del primo ordine del gas J. Quali sono le unità di misura delle costanti cinetiche se si esprimono le pressioni parziali in torr e il tempo in secondi relativamente alle: (a) reazioni di ordine zero; (b) reazioni del primo ordine; (c) reazioni del secondo ordine?

7A.9 Il pentossido di diazoto (N_2O_5) si decompone con una reazione del primo ordine. Quale sarà la velocità iniziale di decomposizione di N_2O_5 se si racchiudano 3,45 g di N_2O_5 in un recipiente di 0,750 L, scaldando a 65 °C? Per questa reazione, $k_v = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ nella legge cinetica relativa alla decomposizione di N_2O_5.

7A.10 A 700 °C l'etano (C_2H_6) si dissocia in radicali metile con una reazione del primo ordine. Se si racchiudono 820 mg di etano in un pallone da 2,00 L e si scalda a 700 °C, quale sarà la velocità iniziale di decomposizione dell'etano, sapendo che $k_v = 5{,}5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ nella legge cinetica relativa alla dissociazione di C_2H_6?

7A.11 Se si racchiudono 0,52 g di H_2 e 0,19 g di I_2 in un pallone di 750 mL e si scalda a 700 K, le due sostanze reagiscono con un processo del secondo ordine (primo ordine rispetto a ciascun reagente), con $k_v = 0{,}063\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ nella legge cinetica relativa alla formazione di HI. (a) Qual è la velocità iniziale di reazione? (b) Secondo quale fattore aumenta la velocità di reazione raddoppiando la concentrazione di H_2 nella miscela?

7A.12 Racchiudendo 510 mg di NO_2 in un pallone di 180 mL e scaldando a 300 °C, la sostanza si decompone con un processo del secondo ordine. Nella legge cinetica relativa alla decomposizione di NO_2, $k_v = 0{,}54\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. (a) Qual è la velocità iniziale di reazione? (b) Come muta la velocità di reazione (e secondo quale fattore) aumentando la massa di NO_2 nel recipiente a 820 mg?

7A.13 Nella reazione $CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$, raddoppiando solo la concentrazione di OH^- la velocità raddoppia; aumentando di 1,2 volte solo la concentrazione di CH_3Br, la velocità di reazione aumenta dello stesso fattore. Scrivete la legge cinetica della reazione.

7A.14 Nella reazione $4\ Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\ H_3O^+(aq) \rightarrow 4\ Fe^{3+}(aq) + 6\ H_2O(l)$, raddoppiando solo la concentrazione di Fe^{2+} la velocità di reazione aumenta di 8 volte; raddoppiando sia la concentrazione di Fe^{2+} sia quella di O_2 la velocità aumenta di 16 volte. Raddoppiando la concentrazione di tutti e tre i reagenti, la velocità aumenta di 32 volte. Qual è la legge cinetica della reazione?

7A.15 Per la reazione $2\ A(g) + 2\ B(g) + C(g) \rightarrow 3\ G(g) + 4\ F(g)$ sono stati raccolti i seguenti dati cinetici:

Esperimento	Concentrazione iniziale $[J]_{iniziale}$/(mmol·L^{-1}) A	B	C	Velocità iniziale/((mmol G)·L^{-1}·s^{-1}))
1	10	100	700	2,0
2	20	100	300	4,0
3	20	200	200	16
4	10	100	400	2,0
5	4,62	0,177	12,4	?

(a) Qual è l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e qual è l'ordine complessivo di reazione? (b) Scrivete la legge cinetica della reazione. (c) Determinate il valore della costante cinetica. (d) Prevedete la velocità iniziale di reazione relativa all'esperimento 5.

7A.16 Per la reazione $A(g) + 2\ B(g) \rightarrow$ prodotto, sono stati raccolti i seguenti dati cinetici:

Esperimento	Concentrazione iniziale $[J]_{iniziale}$/(mmol·L^{-1}) A	B	Velocità iniziale/(mmol·L^{-1}·s^{-1})
1	0,60	0,30	12,6
2	0,20	0,30	1,4
3	0,60	0,10	4,2
4	0,17	0,25	?

(a) Qual è l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e qual è l'ordine complessivo di reazione? (b) Scrivete la legge cinetica della reazione. (c) Servendovi dei dati, determina-

te il valore della costante cinetica. (d) Prevedete la velocità iniziale di reazione relativa all'esperimento 4.

7A.17 Per la reazione A + B + C → prodotti, sono stati raccolti i seguenti dati:

Esperimento	Concentrazione iniziale $[J]_{iniziale}/(mmol \cdot L^{-1})$			Velocità iniziale/ $(mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
	[A]	[B]	[C]	
1	1,25	1,25	1,25	8,7
2	2,5	1,25	1,25	17,4
3	1,25	3,02	1,25	50,8
4	1,25	3,02	3,75	457
5	3,01	1,00	1,15	?

(a) Scrivete la legge cinetica della reazione. (b) Qual è l'ordine della reazione? (c) Determinate il valore della costante cinetica. (d) Prevedete la velocità iniziale di reazione relativa all'Esperimento 5.

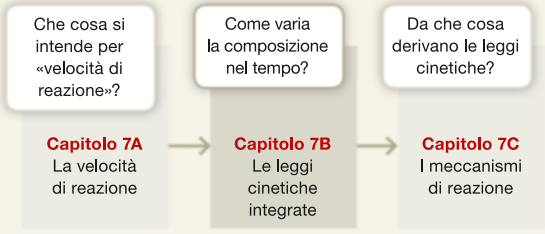
7A.18 Per la reazione 3 A(g) + B(g) → prodotto, sono stati raccolti i seguenti dati cinetici:

Esperimento	Concentrazione iniziale $[J]_{iniziale}/(mmol \cdot L^{-1})$		Velocità iniziale/ $(mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
	[A]	[B]	
1	1,72	2,44	0,68
2	3,44	2,44	5,44
3	1,72	0,10	$2{,}8 \times 10^{-2}$
4	2,91	1,33	?

(a) Qual è l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e qual è l'ordine complessivo di reazione? (b) Scrivete la legge cinetica della reazione. (c) Servendovi dei dati, determinate il valore della costante cinetica. (d) Prevedete la velocità iniziale di reazione relativa all'Esperimento 4.

CAPITOLO **7B**

Le leggi cinetiche integrate



Perché dobbiamo conoscere queste cose? La legge cinetica di una reazione può essere usata per predire come variano nel tempo le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti. Inoltre essa fornisce un metodo accurato per determinare la costante cinetica di reazione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo già avere familiarità con i concetti di legge cinetica e ordine di reazione (Capitolo 7A). Le tecniche matematiche usate in questo capitolo vengono passate in rassegna nelle Appendici 1E e 1F.

Spesso si desidera sapere come varia nel tempo la concentrazione di un reagente o di un prodotto. Per esempio, quanto impiega un certo inquinante a decomporsi? Quanto metanolo viene prodotto come carburante alternativo a partire dal carbone in un processo industriale in quattro ore? Quanta penicillina rimarrà in un campione dopo 6 mesi? Queste domande trovano una risposta nelle formule dedotte dalla legge cinetica sperimentale delle varie reazioni. La **legge cinetica integrata** fornisce la concentrazione dei reagenti o dei prodotti in qualsiasi istante successivo all'inizio della reazione. Ricavare la legge cinetica integrata a partire dalla legge cinetica equivale in pratica all'operazione di stabilire la distanza percorsa da un veicolo conoscendone la velocità in ogni momento del viaggio.

La legge cinetica integrata di una reazione di ordine zero si ricava con facilità. Poiché la velocità è costante (e uguale a k_v), la differenza di concentrazione di un reagente rispetto al valore iniziale $[A]_0$ è proporzionale al tempo di avanzamento della reazione, e si potrà scrivere

$$[A]_0 - [A] = k_v t \quad \text{ovvero} \quad [A] = [A]_0 - k_v t$$

Come mostra la Figura 7A.9a, il grafico della concentrazione in funzione del tempo è una retta di pendenza $-k_v$; la reazione termina quando $t = [A]_0/k_v$, perché in quell'istante tutto il reagente è stato consumato ($[A] = 0$).

7B.1 Le leggi cinetiche integrate del primo ordine

Per trovare la legge cinetica integrata di una reazione del primo ordine, dobbiamo ricavare un'equazione che esprima la concentrazione di un reagente A al tempo t, $[A]_t$, quando la concentrazione molare iniziale di A è $[A]_0$.

COME SI FA?

Per trovare la concentrazione del reagente A in una reazione del primo ordine in un momento qualsiasi dopo l'inizio di reazione, innanzitutto scriviamo la legge cinetica relativa al consumo di A:

$$\text{velocità di consumo di A} = -\frac{d[A]}{dt} = k_v[A]$$

Dato che la velocità istantanea è la derivata della concentrazione rispetto al tempo, possiamo usare il calcolo integrale per trovare [A] in funzione del tempo. Prima dividiamo i due membri per [A] e moltiplichiamo tutto per $-dt$:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_v dt$$

Poi integriamo i due membri tra i limiti $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e il tempo desiderato t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k_v \overbrace{\int_0^t dt}^{t} = -k_v t$$

Per calcolare l'integrale al primo membro, applichiamo la forma standard

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{costante}$$

ottenendo

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = (\ln [A]_t + \text{costante}) - (\ln [A]_0 + \text{costante})$$

$$\overset{\text{le costanti si cancellano}}{=\!=} \ln [A]_t - \ln [A]_0 \overset{\ln a - \ln b = \ln(a/b)}{=\!=} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

per cui

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_v t$$

A questo punto prendiamo l'antilogaritmo naturale di entrambi i membri ottenendo $[A]_t/[A]_0 = e^{-k_v t}$ e quindi:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_v t}$$

Le due equazioni che abbiamo dedotto,

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_v t \qquad \text{e} \qquad \textbf{(1a)}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_v t} \qquad \textbf{(1b)}$$

sono due forme di legge cinetica integrata di una reazione del primo ordine. La variazione di concentrazione con il tempo prevista dall'Equazione 1b è illustrata nella Figura 7B.1. Tale comportamento è chiamato **decadimento esponenziale** perché la concentrazione di A è una funzione esponenziale del tempo. All'inizio la concentrazione diminuisce rapidamente, ma con il passare del tempo e il consumo progressivo del reagente essa cambia più lentamente.

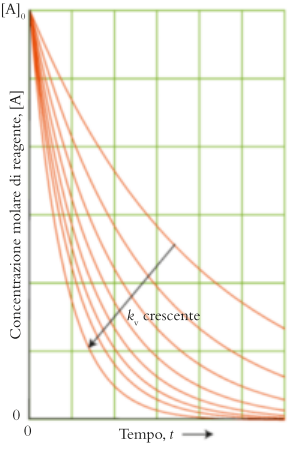


Figura 7B.1 In una reazione del primo ordine la variazione di concentrazione dei reagenti nel tempo segue un decadimento esponenziale. Maggiore è la costante di velocità, più veloce è il decadimento a parità di concentrazione iniziale.

ESEMPIO 7B.1 **Calcolare la concentrazione a partire dalla legge cinetica integrata di primo ordine**

Nelle nuvole della stratosfera polare l'azoto può essere presente sotto forma di N_2O_5, che prende parte al ciclo dell'ozono proteggendo la vita sulla Terra. Tuttavia, N_2O_5 si decompone col passare del tempo. Se volessimo studiare il ruolo dell'atmosfera nei cambiamenti climatici, avremmo bisogno di sapere quanto N_2O_5 rimane dopo un determinato periodo di tempo. Quale concentrazione di N_2O_5 rimane 10,0 min (600 s) dopo l'inizio della decomposizione a 65 °C nella reazione $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ se la concentrazione iniziale era 0,040 mol·L^{-1}? Per la legge cinetica vedi Tabella 7A.1.

PREVISIONE Poiché il reagente decade con il tempo, ci aspettiamo una concentrazione minore di quella iniziale, ma per stabilire di quanto sia calata dobbiamo eseguire il calcolo.

STRATEGIA Dapprima identifichiamo l'ordine di reazione. Se la reazione è del primo ordine rispetto a un dato reagente, usiamo la forma esponenziale della legge cinetica del primo ordine (Equazione 1b) per trovare la nuova concentrazione di reagente.

RISOLUZIONE

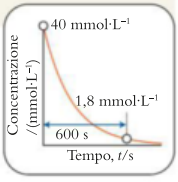
La reazione e la sua legge cinetica sono

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$
$$\text{velocità di consumo di } N_2O_5 = k_v[N_2O_5]$$

dove $k_v = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Quindi la reazione è del primo ordine rispetto a N_2O_5 e possiamo usare l'Equazione 1b.

Da $[A]_t = [A]_0 e^{-k_v t}$,

$$[N_2O_5]_t = (0{,}040\ \text{mol·L}^{-1}) \times e^{-(5{,}2\times10^{-3}\,\text{s}^{-1})\times(600\ \text{s})}$$
$$= 0{,}0018\ \text{mol·L}^{-1}$$



CONCLUSIONE In definitiva, dopo 600 s la concentrazione di N_2O_5 sarà scesa dal valore iniziale di 0,040 mol·L^{-1} a 0,0018 mol·L^{-1} (1,8 mmol·L^{-1}).

Autoesame 7B.1A La legge cinetica della reazione $2\ N_2O(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$ è velocità di consumo di $N_2O = k_v[N_2O]$. Calcolate la concentrazione residua di N_2O dopo 100 ms di reazione a 780 °C, sapendo che la concentrazione iniziale di N_2O era 0,20 mol·L^{-1} e che $k_v = 3{,}4\ \text{s}^{-1}$.

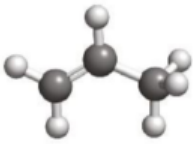
[*Risposta*: 0,14 mol·L^{-1}]

Autoesame 7B.1B Calcolate la concentrazione di ciclopropano, C_3H_6 (**1**), rimanente in seguito alla trasformazione nel proprio isomero propene (**2**), $C_3H_6(g) \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2(g)$, dopo 200 s di reazione a 773 K, sapendo che la concentrazione iniziale di C_3H_6 era 0,100 mol·L^{-1} e che $k_v = 6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$. La legge cinetica è velocità di consumo di $C_3H_6 = k_v[C_3H_6]$

Esercizi collegati 7B.1, 7B.2.



1 Ciclopropano, C_3H_6



2 Propene, C_3H_6

Un'importante applicazione delle leggi cinetiche integrate è che esse permettono di verificare l'ordine effettivo di una reazione e forniscono un metodo per misurare la costante cinetica senza tracciare alcuna tangente alla curva. L'Equazione 1a può essere scritta sotto forma di equazione di una linea retta (y = intercetta + pendenza × x; Appendice 1E):

$$\overbrace{\ln [A]_t}^{y} = \overbrace{\ln [A]_0}^{\text{intercetta}} \overbrace{-k_v}^{\text{pendenza}}\ \overbrace{t}^{x} \qquad (2)$$

Quindi, nel caso di una reazione del primo ordine, riportando in un grafico $\ln [A]_t$ in funzione di t, otteniamo una retta di pendenza $-k_v$ e intercetta (al tempo $t = 0$) di $\ln [A]_0$.

Nel Capitolo 7A abbiamo accennato che esiste un modo migliore per determinare la costante cinetica che non quello di tracciare tangenti alle curve. Eccolo.

ESEMPIO 7B.2 **Misurare la costante cinetica**

Molti composti organici isomerizzano (cioè si trasformano in un altro composto con la stessa struttura molecolare) quando vengono scaldati. Supponete di essere un chimico organico alle prese con lo studio del ciclopropano. Scoprite che quando il ciclopropano (C_3H_6, **1**) viene scaldato a 500 °C (773 K), esso si trasforma nell'isomero propene (**2**). Raccogliete i seguenti dati, che mostrano la concentrazione di ciclopropano a vari intervalli di tempo dopo l'inizio della reazione. Verificate che la reazione sia del primo ordine rispetto a C_3H_6 e calcolate la costante cinetica.

Tempo, t/min	0	5	10	15
$[C_3H_6]_t$ (mol·L^{-1})	$1{,}50 \times 10^{-3}$	$1{,}24 \times 10^{-3}$	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$0{,}83 \times 10^{-3}$

STRATEGIA Occorre riportare in un grafico il logaritmo naturale della concentrazione di reagente in funzione di t. Se si ottiene una retta, la reazione è effettivamente del primo ordine e la pendenza della retta sarà $-k_v$. Per realizzare il diagramma e calcolare la pendenza della retta, possiamo usare un programma per i fogli di calcolo, una calcolatrice grafica, o un metodo di regressione non lineare. Grafico interattivo 7B.2

RISOLUZIONE

Per quanto riguarda il procedimento grafico, iniziamo creando la seguente tabella:

Tempo t/min	0	5	10	15
$\ln[C_3H_6]_t$	−6,50	−6,69	−6,91	−7,09

Riportando i dati in un grafico,

otteniamo i punti ottenuti riportati nella Figura 7B.2. Il grafico è rettilineo, confermando che si tratta di una reazione del primo ordine rispetto al ciclopropano. Utilizzando i punti A e B del diagramma si ricava la pendenza

$$\text{pendenza} = \frac{(-7{,}02) - (-6{,}56)}{(13{,}3 - 1{,}7)\ \text{min}} = -0{,}040\ \text{min}^{-1}$$

Perciò, dal momento che $k_v = -(\text{pendenza})$, $k_v = 0{,}040\ \text{min}^{-1}$.

CONCLUSIONE Il valore calcolato di k_v equivale a $6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, come riportato nella Tabella 7A.1.

È utile sapere che... è bene controllare sempre le unità di misura di k_v.

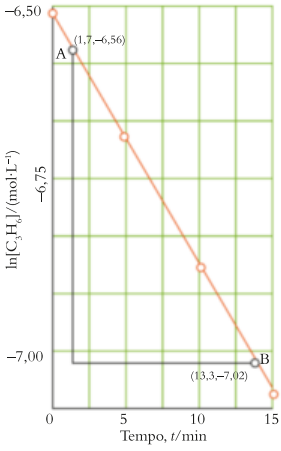


Figura 7B.2 Una reazione del primo ordine può essere identificata diagrammando il logaritmo naturale della concentrazione di reagente in funzione del tempo. Se il grafico risulta rettilineo la reazione è del primo ordine. La pendenza della retta, qui calcolata usando i punti A e B dell'Esempio 7B.2, è uguale all'opposto della costante cinetica.

Grafico interattivo 7B.2

Autoesame 7B.2A I dati relativi alla decomposizione di N_2O_5 a 25 °C sono:

Tempo, t/s	0	200	400	600	800	1000
$[N_2O_5]_t$ (mmol·L^{-1})	15,0	9,6	6,2	4,0	2,5	1,6

Confermate che la reazione è del primo ordine e stabilite il valore di k_v per la reazione $N_2O_5(g) \rightarrow$ prodotti.

[*Risposta*: Il grafico di $\ln[N_2O_5]$ in funzione del tempo è rettilineo, quindi la reazione è del primo ordine; $k_v = 2{,}2 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$]

Autoesame 7B.2B L'azometano ($CH_3N_2CH_3$) si decompone in etano e azoto secondo la reazione $CH_3N_2CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$. La reazione è stata seguita a 460 K misurando nel tempo la pressione parziale di azometano:

Tempo, t/s	0	1000	2000	3000	4000
Pressione, $P_{CH_3N_2CH_3}$/Torr	$8{,}20 \times 10^{-2}$	$5{,}72 \times 10^{-2}$	$3{,}99 \times 10^{-2}$	$2{,}78 \times 10^{-2}$	$1{,}94 \times 10^{-2}$

Verificate che la reazione è del primo ordine e, quindi, la sua legge di velocità ha la forma velocità $= k_v P$, dove P è la pressione parziale di azometano. Trovate il valore di k_v.

Esercizi correlati 7B.11, 7B.12

ESEMPIO 7B.3 **Prevedere il tempo occorrente affinché una concentrazione cambi di una determinata quantità**

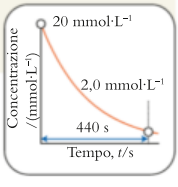
Al pari dell'Esempio 7B.1, state studiando la decomposizione di N_2O_5, ma stavolta avete bisogno di sapere quanto tempo occorrerà a una determinata quantità di N_2O_5 per decomporsi. Lasciate decomporre un campione di N_2O_5 secondo la reazione $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$. Quanto tempo occorrerà perché la concentrazione di N_2O_5 diminuisca da 20 mmol·L^{-1} a 2,0 mmol·L^{-1} a 65 °C? Usate i dati della Tabella 7A.1.

STRATEGIA Innanzitutto identifichiamo l'ordine di reazione rispetto ad N_2O_5 riferendoci alla Tabella 7A.1. Se la reazione è del primo ordine, riordiniamo l'Equazione 1a per ricavare t in funzione delle concentrazioni date. Poi introduciamo il valore numerico della costante cinetica e quello delle concentrazioni per ricavare t.

RISOLUZIONE La reazione è del primo ordine con $k_v = 5{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ a 65 °C (338 K).

Riordinando
$\ln([A]_t/[A]_0) = -k_v t$ in $t = (1/k_v) \ln([A]_0/[A]_t)$,
otteniamo

$$t = \frac{1}{5{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}} \ln \frac{20,\ \text{mmol·L}^{-1}}{2{,}0\ \text{mmol·L}^{-1}} = 4{,}4 \times 10^{2}\ \text{s}$$



Autoesame 7B.3A Quanto tempo occorre affinché la concentrazione di A diminuisca all'1,0% del valore iniziale secondo la reazione del primo ordine A → prodotti, con $k_v = 1{,}0\ s^{-1}$?

[*Risposta*: 4,6 s]

Autoesame 7B.3B Il ciclopropano isomerizza a propene con un processo del primo ordine. Quanto tempo occorre perché la concentrazione di ciclopropano diminuisca da 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ a 0,0050 $mol \cdot L^{-1}$ a 500 °C? Servitevi dei dati della Tabella 7A.1.

Esercizi correlati 7B.8, 7B.9, 7B.17

Abbiamo visto che alcune leggi cinetiche dipendono dalla concentrazione di più di una specie. Per esempio, l'ossidazione degli ioni ioduro a opera degli ioni persolfato (reazione D del Capitolo 7A),

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \rightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$$

segue la legge cinetica

$$\text{velocità di consumo di } I^- = k_v[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

In questi casi l'analisi può essere semplificata facendo in modo che la concentrazione di una specie resti praticamente costante per tutta la durata della reazione. Un modo per fare ciò consiste nel partire da una concentrazione di ioni persolfato talmente elevata che essa non cambi quasi per niente nel corso della reazione. Per esempio, la concentrazione di ioni persolfato potrebbe essere 100 volte quella degli ioni ioduro; così, anche quando tutto lo ioduro è stato ossidato, la concentrazione di persolfato rimane quasi identica a quella iniziale. Essendo $[S_2O_8^{2-}]$ praticamente costante, la legge cinetica può essere scritta come

$$\text{Velocità di consumo di } I^- = k_v'[I^-]$$

dove $k_v' = k_v[S_2O_8^{2-}]$, un'altra costante. In questo modo abbiamo trasformato una reazione di secondo ordine reale in una **reazione di pseudo-primo ordine**, che di fatto è di primo ordine. La legge cinetica di una reazione di pseudo-primo ordine è molto più facile da analizzare rispetto a una vera legge cinetica, perché la velocità dipende dalla concentrazione di una sola sostanza e la variazione della concentrazione di ioni ioduro nel tempo può essere trattata in maniera identica a una reazione del primo ordine. Quindi, conoscendo la concentrazione degli ioni $S_2O_8^{2-}$ usata nell'esperimento, si può ricavare il valore della costante complessiva di reazione $k_v = k_v'/[S_2O_8^{2-}]$.

Nelle reazioni di primo ordine la concentrazione di reagente diminuisce esponenzialmente con il tempo. Per verificare che una reazione sia effettivamente di primo ordine, si riporta in un grafico il logaritmo naturale della concentrazione in funzione del tempo; se si ottiene una retta, la pendenza è $-k_v$.

7B.2 Il tempo di dimezzamento delle reazioni del primo ordine

Il **tempo di dimezzamento**, $t_{1/2}$, di una sostanza è il tempo necessario affinché la sua concentrazione diminuisca fino alla metà del valore iniziale. Conoscere il tempo di dimezzamento degli inquinanti come i clorofluorocarburi permette di valutarne l'impatto ambientale. Se hanno un tempo di dimezzamento breve, è probabile che non sopravvivano abbastanza a lungo da raggiungere la stratosfera, dove potrebbero distruggere l'ozono. Il tempo di dimezzamento è importante anche per progettare i sistemi di immagazzinamento dei materiali radioattivi, perché il decadimento dei nuclei radioattivi è un processo del primo ordine (Capitolo 10B).

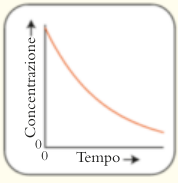
Sappiamo già che quanto più elevato è il valore di k_v tanto più rapidamente scompare il reagente. Quindi, dovremmo poter ricavare un'equazione per le reazioni di primo ordine che mostri come il tempo di dimezzamento è tanto minore quanto maggiore è la costante cinetica.

COME SI FA?

Per ricavare la relazione tra costante cinetica e tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine, per prima cosa riordiniamo l'Equazione 1a in una forma che esprima il tempo necessario per raggiungere una certa concentrazione.

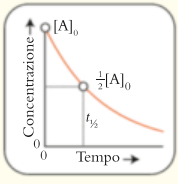
Combinando le equazioni $\ln([A]_t/[A]_0) = -k_v t$ e $\ln(1/x) = -\ln x$, otteniamo:

$$t = \frac{1}{k_v} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$



Ponendo $t = t_{1/2}$ e $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$, ricaviamo:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_v} \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k_v} \ln 2$$



In questo modo la concentrazione iniziale non figura più.

Abbiamo dimostrato che, per la legge cinetica: velocità di scomparsa di A $= k_v[A]$,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} \qquad (3)$$

Come anticipato, maggiore è il valore della costante cinetica k_v, minore è il tempo di dimezzamento del reagente (Figura 7B.3). È da notare che il tempo di dimezzamento di una sostanza che decade con una reazione di primo ordine dipende esclusivamente dalla costante cinetica ed è indipendente dalla concentrazione. Di conseguenza, tale parametro assume lo stesso valore in tutti gli stadi della reazione: qualunque sia la concentrazione di reagente nel corso di una reazione di primo ordine, occorre sempre lo stesso tempo ($t_{1/2}$) affinché essa si dimezzi.

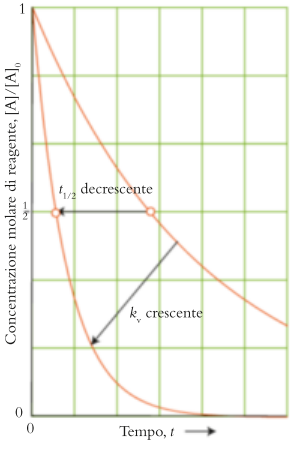


Figura 7B.3 Variazioni di concentrazione del reagente in funzione del tempo in due reazioni del primo ordine riportate sullo stesso diagramma. Quando la costante cinetica del primo ordine è grande, il tempo di dimezzamento del reagente è breve, perché in tal caso il decadimento esponenziale della concentrazione del reagente è veloce.

ESEMPIO 7B.4 **L'uso del tempo di dimezzamento per calcolare la quantità di reagente residuo**

Nel 1989 un adolescente dell'Ohio si avvelenò respirando vapori di mercurio. Il livello di mercurio nelle sue urine, proporzionale alla concentrazione nel suo organismo, era pari a 1,54 mg·L^{-1}. Supponete di lavorare in un laboratorio di tossicologia. Desiderate sapere, dall'analisi delle urine, quanto mercurio ha ingerito una persona e decidete di usare questo caso come modello. Il mercurio(II) viene eliminato dal corpo con un processo del primo ordine e ha un tempo di dimezzamento di 6 giorni (6,0 g). Quale sarebbe la concentrazione di mercurio(II) nelle urine del paziente, espressa in milligrammi per litro, dopo 30 giorni in assenza di misure terapeutiche?

PREVISIONE Trenta giorni corrispondono a cinque volte il tempo di dimezzamento, per cui ci aspettiamo che la maggior parte del mercurio sia stata eliminata.

STRATEGIA Il livello di mercurio(II) nelle urine può essere ricavato dalla legge cinetica integrata del primo ordine, Equazione 1b. Per usare tale equazione, dobbiamo conoscere la costante cinetica. Perciò iniziamo calcolando la costante cinetica a partire dal tempo di dimezzamento (Equazione 3) e sostituiamo poi il risultato nell'Equazione 1b.

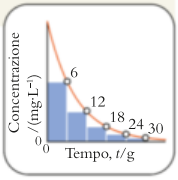
RISOLUZIONE

Dall'equazione $t_{1/2} = (\ln 2)/k_v$ nella forma $k_v = (\ln 2)/t_{1/2}$,

$$k_v = \frac{\ln 2}{6{,}0\ \text{g}} = \frac{\ln 2}{6{,}0}\text{g}^{-1} = 0{,}115\ldots\ \text{g}^{-1}$$

Da $[A]_t = [A]_0 e^{-k_p}$,

$$[A]_t = (1{,}54\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1})e^{-(0{,}115\ldots\ \text{g}^{-1})\times(30\ \text{g})} = 0{,}048\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$



CONCLUSIONE La concentrazione di mercurio nelle urine è pari a 0,048 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Come previsto, si tratta di un valore molto piccolo.

È utile sapere che... poiché la funzione esponenziale e^x è molto sensibile al valore di x, per evitare gli errori di arrotondamento si esegue il calcolo numerico alla fine, in un unico passaggio.

Autoesame 7B.4A Nel 1972 una partita di grano contaminata con metilmercurio fu messa in commercio in Iraq per il consumo umano, causando 459 decessi. Il tempo di dimezzamento del metilmercurio nell'organismo umano è di 70 g. Quanti giorni sono necessari perché la quantità di metilmercurio si riduca al 10% del suo valore iniziale dopo l'ingestione?

[*Risposta*: 230 g]

Autoesame 7B.4B In prossimità della centrale nucleare di Rocky Flats in Colorado si trovò che il suolo era contaminato con plutonio-239, il cui tempo di dimezzamento è pari a 24 ka ($2{,}4 \times 10^4$ anni). Il suolo fu trasferito in bidoni e conservato. Quanti anni devono trascorrere prima che la radioattività si riduca al 20% del suo valore iniziale?

Esercizi correlati 7B.15, 7B.16

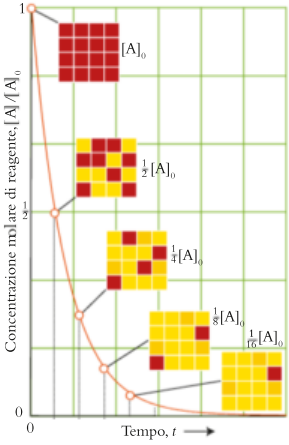


Figura 7B.4 Per le reazioni del primo ordine il tempo di dimezzamento è sempre lo stesso, qualunque sia concentrazione all'inizio del periodo prescelto. Di conseguenza, il reagente impiega *un* tempo di dimezzamento per diminuire la sua concentrazione alla metà del valore iniziale; *due* per scendere a un quarto, *tre* per giungere a un ottavo, e così via. I riquadri mostrano la composizione della miscela di reazione al termine di ciascun tempo di dimezzamento; i quadratini rossi rappresentano il reagente A e i quadratini gialli il prodotto.

Nell'Equazione 3 non compare la concentrazione del reagente: ciò significa che, per una reazione del primo ordine, il tempo di dimezzamento è indipendente dalla concentrazione di reagente. In altri termini, esso è costante: qualunque sia la concentrazione iniziale del reagente, metà di essa si sarà consumata dopo il tempo calcolato con l'Equazione 3. Di conseguenza, in qualsiasi stadio della reazione, la concentrazione di A può essere usata come concentrazione «iniziale»: se in un certo istante la concentrazione di A è [A], allora dopo un tempo pari a $t_{1/2}$ la concentrazione di A si sarà ridotta a 1/2[A]; dopo un ulteriore intervallo di tempo pari a $t_{1/2}$, la concentrazione sarà diminuita a 1/4[A] e così via (Figura 7B.4). In generale, in qualsiasi stadio di una reazione del primo ordine, la concentrazione residua di reagente dopo n tempi di dimezzamento è data da $(1/2)^n$[A]. Nell'Esempio 7B.4, 30 giorni corrispondono a 5 tempi di dimezzamento; quindi, dopo tale intervallo di tempo, $[A]_t = (1/2)^5[A]_0 = [A]_0/32$, che corrisponde al 3%, ossia lo stesso risultato ottenuto nell'esempio.

Autoesame 7B.5A Calcolate (a) il numero di tempi di dimezzamento e (b) il tempo occorrente affinché la concentrazione di N_2O si riduca a un ottavo del valore iniziale nel corso di una decomposizione del primo ordine a 1000 K. Consultate la Tabella 7A.1 per la costante cinetica.

[*Risposta*: (a) 3 tempi di dimezzamento; (b) 2,7 s]

Autoesame 7B.5B Calcolate (a) il numero di tempi di dimezzamento e (b) il tempo occorrente affinché la concentrazione di C_2H_6 si riduca a un sedicesimo del valore iniziale nel corso della dissociazione in radicali CH_3 a 973 K. Consultate la Tabella 7A.1 per la costante cinetica.

Il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine è caratteristico della reazione considerata ed è indipendente dalla concentrazione iniziale. Esso è inversamente proporzionale alla costante cinetica della reazione.

7B.3 Le leggi cinetiche integrate del secondo ordine

Al pari delle reazioni del primo ordine, è utile riuscire a prevedere come varia nel tempo la concentrazione di un reagente o di un prodotto in una reazione del secondo ordine. Ricaveremo ora la legge cinetica integrata per le reazioni del secondo ordine a partire dalla legge cinetica:

$$\text{velocità di consumo di A} = k_v[\text{A}]^2$$

COME SI FA?

Per ottenere la legge cinetica integrata di una reazione del secondo ordine, scriviamo innanzitutto la legge cinetica sotto forma di equazione differenziale:

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t} = k_v[\text{A}]^2$$

Dividendo per $[\text{A}]^2$ e moltiplicando per $-\mathrm{d}t$, l'equazione diventa

$$\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k_v\,\mathrm{d}t$$

Integriamo ora l'equazione tra gli stessi limiti applicati nel caso del primo ordine:

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k_v \overbrace{\int_0^t \mathrm{d}t}^{t} = -kt$$

Questa volta sfruttiamo l'integrale

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{costante}$$

in modo da poter scrivere l'integrale a sinistra come

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = \left(-\frac{1}{[\text{A}]_t} + \text{costante}\right) - \left(-\frac{1}{[\text{A}]_0} + \text{costante}\right)$$

$$= \frac{1}{[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_t}$$

Perciò

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = k_v t$$

che può essere riarrangiata in

$$[\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k_v t[\text{A}]_0}$$

Abbiamo così ricavato due equazioni:

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = k_v t \qquad \text{e} \qquad (\textbf{4a})$$

$$[\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k_v t[\text{A}]_0} \qquad (\textbf{4b})$$

Riportando l'Equazione 4b in un grafico (**Figura 7B.5**), si osserva che all'inizio la concentrazione di reagente diminuisce rapidamente, ma poi cambia più len-

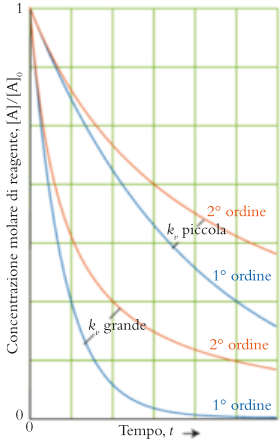


Figura 7B.5 Forma caratteristica della dipendenza temporale della concentrazione di un reagente per una reazione di secondo ordine. Maggiore è la costante cinetica k_v, maggiore è la dipendenza della velocità dalla concentrazione di reagente. Le due curve in blu rappresentano reazioni di primo ordine con la stessa velocità iniziale delle corrispondenti reazioni del secondo ordine (curve in rosso). Si noti che le concentrazioni delle reazioni di secondo ordine diminuiscono molto meno rapidamente e in tempi più lunghi di quelle delle reazioni di primo ordine.

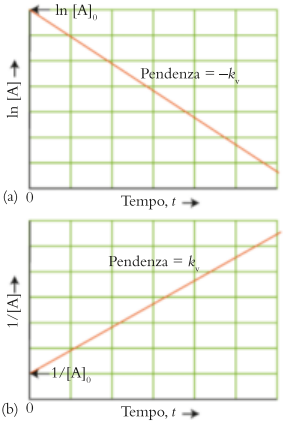


Figura 7B.6 I grafici che consentono di determinare l'ordine di reazione. (a) Se il grafico di ln [A] in funzione del tempo è una retta, la reazione è del primo ordine rispetto ad A. (b) Se il grafico di 1/[A] in funzione del tempo è una retta, la reazione è del secondo ordine rispetto ad A.

Grafico interattivo 7B.6

tamente di quanto avvenga in una reazione del primo ordine con la stessa velocità iniziale. Questo rallentamento delle reazioni del secondo ordine ha importanti conseguenze sull'ambiente: molti inquinanti si degradano con reazioni del secondo ordine, per cui rimangono nell'ambiente a basse concentrazioni per lunghi periodi. L'Equazione 4a può essere scritta sotto forma di un'equazione lineare:

$$\overbrace{\frac{1}{[A]_t}}^{y} = \overbrace{\frac{1}{[A]_0}}^{\text{intercetta}} + \overbrace{k_v}^{\text{pendenza}}\ \overbrace{t}^{x} \qquad \textbf{(4c)}$$

Perciò, per stabilire se una reazione è del secondo ordine rispetto a un certo reagente, possiamo riportare in un grafico l'inverso della concentrazione in funzione del tempo e controllare se otteniamo una retta. In tal caso, la pendenza della retta è uguale a k_v (Figura 7B.6).

Il tempo di dimezzamento di una reazione del secondo ordine si ottiene ponendo $t = t_{1/2}$ e $[A]_t = 1/2[A]_0$ nell'Equazione 4a e risolvendo poi in funzione di $t_{1/2}$. L'espressione risultante,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_v[A]_0}$$

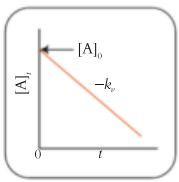
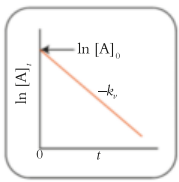
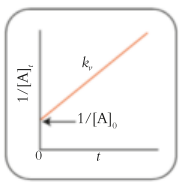
mostra che il tempo di dimezzamento di un reagente in una reazione del secondo ordine è inversamente proporzionale alla concentrazione del reagente. Esso aumenta man mano che la reazione avanza e la concentrazione di reagente diminuisce. Per via di tale variazione, il tempo di dimezzamento non è molto utile per descrivere le reazioni che seguono una cinetica del secondo ordine.

Come abbiamo visto nel caso delle leggi cinetiche di primo e secondo ordine, qualsiasi legge cinetica può essere rielaborata in un'equazione che, riportata in un grafico, fornisce una retta la cui pendenza consente di ricavare la costante cinetica. La Tabella 7B.1 riassume le equazioni da utilizzare.

Le reazioni di secondo ordine mostrano concentrazioni residue di reagente anche dopo tempi di reazione lunghi. Il tempo di dimezzamento di una reazione del secondo ordine è inversamente proporzionale alla concentrazione di reagente.

Tabella 7B.1

Leggi della cinetica, grafici relativi a esse e tempi di dimezzamento

	Ordine di reazione		
	0	1	2
Legge cinetica	Velocità = k_v	Velocità = $k_v[A]$	Velocità = $k_v[A]^2$
Legge cinetica integrata	$[A]_t = -k_v t + [A]_0$	$[A]_t = [A]_0 e^{-k_v t}$	$[A]_t = \dfrac{[A]_0}{1 + k_v t[A]_0}$ $\dfrac{1}{[A]_t} = \dfrac{1}{[A]_0} + k_v t$
Grafico per determinare l'ordine			
Pendenza della linea diagrammata	$-k_v$	$-k_v$	k_v
Tempo di dimezzamento	$t_{1/2} = \dfrac{[A]_0}{2k_v}$	$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_v} \approx \dfrac{0{,}693}{k_v}$	$t_{1/2} = \dfrac{1}{k_v[A]_0}$
	(non usato)		(non usato)

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la forma integrata di una legge di velocità è un'espressione che permette di predire come varia nel tempo la concentrazione dei reagenti e dei prodotti. Avete anche visto che i dati sperimentali possono essere elaborati per fornire grafici lineari la cui pendenza è proporzionale alla costante di velocità k_v. Avete inoltre imparato che, per una reazione di primo ordine, il tempo di dimezzamento dipende soltanto dalla costante di velocità della reazione ed è indipendente dalla concentrazione di reagente.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Prevedere la concentrazione di un reagente o di un prodotto in un determinato istante dopo l'inizio della reazione (Esempio 7B.1).
- ☐ **2.** Riportare in un grafico i dati sperimentali per determinare la costante di velocità di una reazione (Esempio 7B.2).
- ☐ **3.** Prevedere il tempo occorrente affinché la concentrazione di un reagente o di un prodotto cambi di una determinata quantità (Esempio 7B.3).
- ☐ **4.** Usare il tempo di dimezzamento di un reagente per prevedere la quantità residua di reagente dopo un determinato periodo di tempo (Esempio 7B.4).
- ☐ **5.** Riportare in un grafico i dati sperimentali per determinare la costante di velocità di una reazione del secondo ordine (Paragrafo 7B.3).

CAPITOLO 7B Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo differenziale.

Tutte le velocità sono velocità uniche di reazione, salvo indicazione diversa.

7B.1 I betabloccanti sono farmaci utilizzati nel trattamento dell'ipertensione. È importante per i medici conoscere la velocità con la quale un betabloccante viene eliminato dall'organismo. Un certo betabloccante viene eliminato secondo un processo del primo ordine con una costante cinetica di $7{,}6 \times 10^{-3}$ min^{-1} alla temperatura corporea normale di 37 °C. A un paziente vengono somministrati 20 mg di farmaco. Quale massa di farmaco rimane nell'organismo 5,0 h dopo la somministrazione?

7B.2 L'etanale, una sostanza dall'odore simile a quello delle mele verdi, è un intermedio della formazione dell'etanolo nel processo di produzione della birra. L'etanale si decompone secondo la seguente reazione del primo ordine: $CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$. A una determinata temperatura, la costante cinetica della reazione di decomposizione è $1{,}5 \times 10^{-3}$ s^{-1}. Quale concentrazione di etanale rimane a tale temperatura 40,0 min dopo l'inizio della decomposizione, se la concentrazione iniziale era pari a 0,100 $mol \cdot L^{-1}$?

7B.3 Determinate la costante cinetica di ognuna delle seguenti reazioni del primo ordine, espressa come velocità di scomparsa di A: (a) $A \longrightarrow B$, sapendo che la concentrazione di A si riduce a metà del valore iniziale in 1000 s; (b) $A \longrightarrow B$, sapendo che la concentrazione di A diminuisce da 0,67 $mol \cdot L^{-1}$ a 0,53 $mol \cdot L^{-1}$ in 25 s; (c) $2\,A \longrightarrow B + C$, sapendo che $[A]_0 = 0{,}153$ $mol \cdot L^{-1}$ e che dopo 115 s la concentrazione di B aumenta a 0,034 $mol \cdot L^{-1}$.

7B.4 Determinate la costante cinetica di ognuna delle seguenti reazioni di primo ordine: (a) $2\,A \longrightarrow B + C$, sapendo che la concentrazione di A diminuisce a un quarto del valore iniziale in 125 min; (b) $2\,A \longrightarrow D + E$, sapendo che $[A]_0 = 0{,}0421$ $mol \cdot L^{-1}$ e che dopo 63 s la concentrazione di D aumenta a 0,00132 $mol \cdot L^{-1}$; (c) $3\,A \longrightarrow F + G$, sapendo che $[A]_0 = 0{,}080$ $mol \cdot L^{-1}$ e che dopo 11,4 min la concentrazione di F sale a 0,015 $mol \cdot L^{-1}$. Scrivete in tutti i casi la legge cinetica riferita alla velocità di scomparsa di A.

7B.5 Il pentossido di diazoto (N_2O_5) si decompone seguendo una cinetica del primo ordine con una costante cinetica di $3{,}7 \times 10^{-5}$ s^{-1} a 298 K. (a) Qual è il tempo di dimezzamento (in ore) di N_2O_5 a 298 K? (b) Se $[N_2O_5]_0 = 0{,}0567$ $mol \cdot L^{-1}$, quale sarà la concentrazione di N_2O_5 dopo 3,5 ore? (c) Quanto tempo (in minuti) trascorrerà prima che la concentrazione di N_2O_5 diminuisca da 0,0567 $mol \cdot L^{-1}$ a 0,0135 $mol \cdot L^{-1}$?

7B.6 Il pentossido di diazoto (N_2O_5) si decompone secondo una cinetica del primo ordine con una costante cinetica di 0,15 s^{-1} a 353 K. (a) Qual è il tempo di dimezzamento (in secondi) di N_2O_5 a 353 K? (b) Se $[N_2O_5]_0 = 0{,}0567$ $mol \cdot L^{-1}$, quale sarà la concentrazione di N_2O_5 dopo 2,0 s? (c) Quanto tempo (in minuti) trascorrerà prima che la concentrazione di N_2O_5 diminuisca da 0,0567 $mol \cdot L^{-1}$ a 0,0135 $mol \cdot L^{-1}$?

7B.7 Una sostanza A si decompone secondo una reazione del primo ordine con un tempo di dimezzamento pari a 355 s. Quanto tempo deve trascorrere affinché la concentrazione di A diminuisca fino a: (a) un ottavo del valore iniziale; (b) un quarto del valore iniziale; (c) il 15% del valore iniziale; (d) un nono del valore iniziale?

7B.8 La costante cinetica del primo ordine relativa alla fotodissociazione di A è $1{,}24 \times 10^{-3}$ min^{-1}. Calcolate il tempo occorrente affinché la concentrazione di A dimi-

nuisca: (a) al 25% del valore iniziale; (b) a un sesto del valore iniziale.

7B.9 Nel caso della reazione del primo ordine $A \longrightarrow 3\,B + C$, quando $[A]_0 = 0{,}015\ mol \cdot L^{-1}$ la concentrazione di B aumenta a $0{,}018\ mol \cdot L^{-1}$ in 3,0 min. (a) Qual è la costante cinetica della reazione espressa come velocità di scomparsa di A? (b) Quanto altro tempo occorrerebbe perché la concentrazione di B aumenti a $0{,}030\ mol \cdot L^{-1}$?

7B.10 L'acido piruvico è un intermedio nella fermentazione del grano. Nel corso della fermentazione l'enzima piruvato decarbossilasi determina il rilascio di diossido di carbonio dallo ione piruvato. In un esperimento, 200 mL di una soluzione acquosa di piruvato di concentrazione pari a $3{,}23\ mmol \cdot L^{-1}$ vengono sistemati in un pallone rigido a chiusura ermetica dal volume di 500 mL a 293 K. Mantenendo costante la concentrazione di enzima, la reazione risulta di pseudo-primo ordine rispetto allo ione piruvato. Il rilascio di CO_2 con la reazione viene monitorato misurando la pressione parziale di $CO_2(g)$. La pressione del gas aumenta da 0 a 100 Pa in 522 s. Qual è la costante cinetica della reazione di pseudo-primo ordine?

7B.11 Per la reazione $2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$ a 580 K sono stati raccolti i seguenti dati:

Tempo, *t*/s	0	1000	2000	3000	4000
[HI]/(mol·L^{-1})	1,0	0,11	0,061	0,041	0,031

(a) Usando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo, riportate in un grafico i dati nella forma appropriata per determinare l'ordine di reazione. (b) A partire dal grafico, determinate la costante cinetica per (I) la velocità di scomparsa di HI e (II) la velocità unica di reazione.

7B.12 Per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$ a 780 K sono stati raccolti i seguenti dati:

Tempo, *t*/s	0	1,0	2,0	3,0	4,0
[I_2]/(mmol·L^{-1})	1,00	0,43	0,27	0,20	0,16

(a) Utilizzando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo, riportate in un grafico i dati nella forma appropriata per determinare l'ordine di reazione. (b) Partendo dal grafico, determinate la costante cinetica per la velocità di scomparsa di I_2.

7B.13 Il tempo di dimezzamento di A in una reazione del secondo ordine è 50,5 s quando $[A]_0 = 0{,}84\ mol \cdot L^{-1}$. Calcolate il tempo necessario affinché la concentrazione di A diminuisca a: (a) un sedicesimo; (b) un quarto; (c) un quinto del valore originale.

7B.14 Determinate la costante di velocità di ognuna delle seguenti reazioni del secondo ordine: (a) $2\,A \longrightarrow B + 2\,C$, sapendo che la concentrazione di A diminuisce da $2{,}50\ mmol \cdot L^{-1}$ a $1{,}25\ mmol \cdot L^{-1}$ in 100 s; (b) $A \longrightarrow C + 2\,D$, sapendo che $[A]_0 = 0{,}300\ mol \cdot L^{-1}$ e che la concentrazione di C aumenta fino a $0{,}010\ mol \cdot L^{-1}$ in 200 s. In ciascun caso, esprimete i risultati in funzione della legge cinetica relativa alla scomparsa di A.

7B.15 Il cloruro di solforile, SO_2Cl_2, si decompone con una cinetica del primo ordine e, a una certa temperatura, $k_v = 2{,}81 \times 10^{-3}\ min^{-1}$. (a) Determinate il tempo di dimezzamento della reazione. (b) Determinate il tempo necessario affinché la concentrazione di SO_2Cl_2 si riduca al 10% di quella iniziale. (c) Se si racchiudono 14,0 g di SO_2Cl_2 in un reattore di 2500 L e si scaldano alla temperatura specificata, quanta massa rimane dopo 1,5 ore?

7B.16 A 700 °C l'etano (C_2H_6) forma radicali $\cdot CH_3$ con reazione del primo ordine per la quale $k_v = 1{,}98\ h^{-1}$. (a) Qual è il tempo di dimezzamento della reazione? (b) Calcolate il tempo necessario affinché la quantità di etano diminuisca da $2{,}26 \times 10^{-3}$ mol a $1{,}45 \times 10^{-4}$ mol in un pallone del volume di 500 mL a 700 °C. (c) Quanto etano rimarrà dopo 42 min a partire da un campione di 5,44 mg racchiuso in un pallone da 500 mL a 700 °C?

7B.17 Per ciascuna delle seguenti reazioni del secondo ordine determinate: (a) $2\,A \longrightarrow B + C$, il tempo occorrente affinché A diminuisca da $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ a $0{,}080\ mol \cdot L^{-1}$, sapendo che $k_v = 0{,}015\ L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ per la legge cinetica espressa in funzione della scomparsa di A; (b) $A \longrightarrow 2\,B + C$, quando $[A]_0 = 0{,}15\ mol \cdot L^{-1}$, il tempo necessario affinché la concentrazione di B aumenti a $0{,}19\ mol \cdot L^{-1}$, posto che $k_v = 0{,}0035\ L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ per la legge cinetica espressa in funzione della scomparsa di A.

7B.18 La costante cinetica del secondo ordine relativa alla decomposizione di NO_2 (in NO e O_2) a 573 K è $0{,}54\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Calcolate il tempo necessario affinché la concentrazione iniziale di NO_2 di $0{,}20\ mol \cdot L^{-1}$ diminuisca a: (a) la metà; (b) un sedicesimo; (c) un nono della concentrazione iniziale.

7B.19 Supponete che una certa reazione presenti la forma $a\,A \longrightarrow$ prodotti e che la velocità di reazione sia scritta nella forma velocità $= k_v[A]$. Ricavate un'equazione che esprima la concentrazione di A al tempo t e il tempo di dimezzamento di A in funzione di a e k_v.

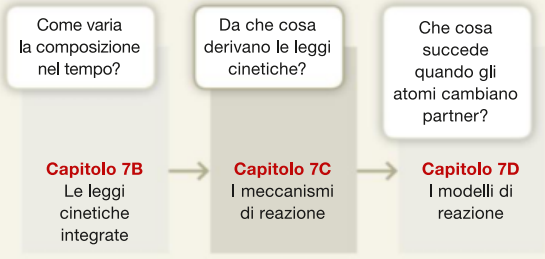
7B.20 Supponete che una reazione presenti la forma $a\,A \longrightarrow$ prodotti e che la velocità di reazione sia scritta nella forma velocità $= k_v[A]^2$. Ricavate un'equazione che esprima la concentrazione di A al tempo t in funzione di a e k_v.

7B.21 Ricavate l'espressione del tempo di dimezzamento del reagente A che decade con una reazione di terzo ordine e costante cinetica k_v.

7B.22 Ricavate l'espressione del tempo di dimezzamento del reagente A che decade con reazione di ordine n (con $n > 1$) e costante cinetica k_v.

CAPITOLO **7C**

I meccanismi di reazione



La legge cinetica di una reazione permette di capire i cambiamenti che si verificano a livello molecolare nel corso della reazione stessa, cioè il modo in cui le molecole dei reagenti si trasformano in quelle dei prodotti. Per esempio, che cosa controlla la velocità di formazione della doppia elica di DNA a partire dai suoi due filamenti? Attraverso quali eventi molecolari l'ozono si trasforma in ossigeno, o una miscela di carburante e di aria si trasforma in diossido di carbonio e acqua quando brucia in un motore a scoppio? In questo capitolo vedremo come utilizzare la legge cinetica empirica (cioè determinata sperimentalmente) di una reazione per trovare risposte a quesiti come questi.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Il meccanismo di una reazione può fornire indicazioni utili per capire come avviene la reazione e suggerire le condizioni per ottimizzare il processo. I chimici sono spesso alla ricerca di modi per aumentare la velocità delle reazioni chimiche e ridurre al minimo i prodotti indesiderati.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo aver capito i concetti di legge cinetica (Capitolo 7A) e di costante di equilibrio di una reazione (Capitolo 5G).

7C.1 Le reazioni elementari

Tutte le reazioni, tranne quelle più semplici, sono il risultato di diversi stadi consecutivi, talvolta molto numerosi, che chiamiamo **reazioni elementari**. Ciascuna reazione elementare descrive un evento distinto che contribuisce a far avanzare la reazione; spesso è un urto tra due particelle. Per descrivere come si svolge una reazione, proponiamo dunque un meccanismo di reazione, cioè una sequenza di reazioni elementari o stadi che pensiamo avvengano mentre i reagenti si trasformano nei prodotti.

Per una determinata reazione si possono proporre molti meccanismi, ma le misure cinetiche permettono di eliminarne alcuni e di scegliere quello più probabile. Per esempio, nella decomposizione dell'ozono, $2\ O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$, possiamo immaginare che la reazione avvenga in due modi diversi.

- ***Meccanismo a uno stadio:*** due molecole di O_3 si urtano e riordinano i loro sei atomi in tre molecole di O_2 (Figura 7C.1):

$$O_3 + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 + O_2$$

- ***Meccanismo a due stadi:*** nel primo stadio, una molecola di O_3 viene eccitata dalla radiazione solare e si dissocia in un atomo di O e una molecola di O_2. Nel secondo stadio, l'atomo di O urta la seconda molecola di O_3 producendo altre due molecole di O_2 (Figura 7C.2).

Stadio 1 $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O$
Stadio 2 $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$

L'atomo di O del secondo meccanismo è un **intermedio di reazione**, cioè una specie che svolge un ruolo nel corso della reazione ma non figura nell'equazione chimica della reazione complessiva: viene prodotto in uno stadio ma consumato in uno successivo. Le due equazioni delle reazioni elementari si sommano per dare l'equazione della reazione complessiva. Questo è valido per tutti i meccanismi proposti: la somma delle reazioni elementari deve restituire la reazione chimica complessiva.

È utile sapere che... le equazioni chimiche delle reazioni elementari si scrivono omettendo i simboli di stato fisico. Esse differiscono dall'equazione chimica totale perché mostrano come partecipano alla reazione i *singoli* atomi e le *singole* molecole, invece di mostrare il loro comportamento complessivo.

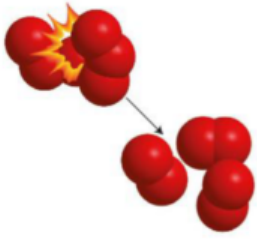


Figura 7C.1 Rappresentazione del meccanismo a uno stadio proposto per la decomposizione dell'ozono nell'atmosfera. La reazione si svolge in un unico urto bimolecolare.

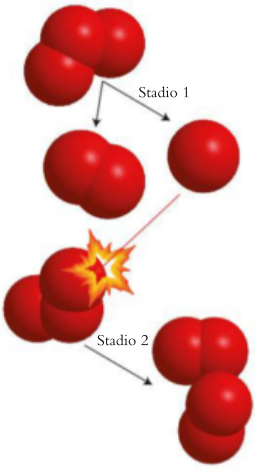


Figura 7C.2 Meccanismo alternativo in due tempi per la decomposizione dell'ozono. Nel primo stadio, una molecola eccitata di ozono si libera di un atomo di ossigeno. Nel secondo stadio, questo atomo di ossigeno attacca un'altra molecola di ozono.

Nelle reazioni elementari non si usano neanche i coefficienti stechiometrici, ma si riscrive la stessa formula tante volte quanto necessario, proprio per sottolineare che il processo coinvolge singole molecole; per esempio, si scrive $O_2 + O_2 + O_2$ e non $3\ O_2$.

Le reazioni elementari si classificano in base alla loro **molecolarità**, ossia al numero di molecole, atomi o ioni che partecipano a una data reazione elementare. Nel caso del secondo meccanismo proposto per la decomposizione dell'ozono ($O_3 \rightarrow O_2 + O$), l'equazione del primo stadio è un esempio di **reazione unimolecolare**, poiché coinvolge *una sola* molecola di reagente. Si può immaginare che la molecola di ozono assorba energia dalla luce solare e vibri così energicamente da rompersi. Nel secondo stadio dello stesso meccanismo, l'atomo di O formatosi dalla dissociazione di O_3 attacca una seconda molecola di O_3 ($O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$). Questa reazione elementare è un esempio di **reazione bimolecolare**, perché avviene attraverso la collisione di *due* specie di reagente. La molecolarità di una reazione unimolecolare è 1, quella di una reazione bimolecolare è 2.

Qualsiasi reazione diretta è accompagnata, almeno in linea di principio, dalla sua reazione inversa, quindi il decadimento unimolecolare di O_3 è accompagnato dalla reazione di formazione:

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

La reazione inversa dello stadio 1 è bimolecolare. Analogamente, l'attacco bimolecolare di O a O_3 nello stadio 2 è accompagnato dalla sua reazione inversa, anch'essa bimolecolare:

$$O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$$

Le ultime due equazioni si sommano per fornire l'inverso della reazione complessiva, $3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$. La reazione complessiva diretta e la reazione complessiva inversa, combinate insieme, forniscono il meccanismo con cui viene raggiunto l'equilibrio dinamico tra reagenti e prodotti.

La reazione inversa dell'unico stadio del primo meccanismo è:

$$O_2 + O_2 + O_2 \longrightarrow O_3 + O_3$$

Questa reazione è un esempio di **reazione trimolecolare**, cioè di reazione elementare che richiede l'urto simultaneo fra tre molecole. Le reazioni trimolecolari sono poco comuni, perché è altamente improbabile che tre molecole si urtino contemporaneamente in condizioni ordinarie.

Autoesame 7C.1A Qual è la molecolarità della seguente reazione elementare: (a) $C_2N_2 \rightarrow CN + CN$; (b) $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$?
[*Risposta*: (a) Unimolecolare; (b) bimolecolare]

Autoesame 7C.1B Qual è la molecolarità della seguente reazione elementare: (a) $C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$; (b) $Br_2 \rightarrow Br + Br$?

La maggior parte delle reazioni si svolge attraverso una successione di stadi chiamati reazioni elementari. La molecolarità di una reazione elementare è il numero di particelle di reagente che partecipano in quello stadio.

7C.2 Le leggi cinetiche delle reazioni elementari

Per verificare se un meccanismo di reazione è in accordo con i dati sperimentali, si costruisce la legge cinetica complessiva implicita nel meccanismo e si controlla se coincide con la legge cinetica determinata sperimentalmente. Tuttavia, anche se la legge cinetica teorica coincide con quella sperimentale, può sempre

Tabella 7C.1

Leggi cinetiche delle reazioni elementari

Molecolarità	Reazione elementare		Legge cinetica*
1	A ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A]
2	A + B ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A][B]
	A + A ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A]^2
3	A + B + C ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A][B][C]
	A + A + B ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A]^2[B]
	A + A + A ⟶	prodotti	Velocità = k_v[A]^3

* Se è necessario distinguere gli stadi di un meccanismo, k_v può essere sostituita con k_1, k_2 ecc.

accadere che il meccanismo proposto sia sbagliato, e che ne esistano altri capaci di condurre alla stessa legge cinetica. L'informazione cinetica può solo deporre in favore di un meccanismo proposto; non può mai provare che un meccanismo sia giusto. L'accettazione di un meccanismo ipotizzato assomiglia più al processo indiziario di una corte di tribunale che non a una prova matematica, in quanto le varie prove vengono combinate per fornire un quadro d'insieme convincente e coerente.

Per costruire la legge cinetica complessiva a partire da un meccanismo, si identificano le leggi di velocità di ciascuna reazione elementare, poi si combinano queste ultime nella legge complessiva. Poiché una reazione elementare mostra come avviene quello stadio della reazione, la sua legge cinetica (ma *non* la legge cinetica della reazione complessiva) può essere scritta a partire dalla sua equazione chimica. Nella legge cinetica di una reazione elementare ciascuna concentrazione è elevata a una potenza ([A], [A]^2 e così via) pari al numero di particelle della specie che partecipa alla reazione. Per esempio, in una reazione elementare unimolecolare, il reagente semplicemente si spacca, per cui la velocità è proporzionale al numero di molecole di reagente. In una reazione elementare bimolecolare, la legge di velocità dipende dalla frequenza di collisione delle due molecole, quindi è proporzionale al quadrato della concentrazione (questo punto viene sviluppato nel Capitolo 7D). In altre parole, le reazioni unimolecolari hanno una legge cinetica del primo ordine, quelle bimolecolari una legge cinetica del secondo ordine e così via, come riassunto nella **Tabella 7C.1**.

Per mettere in pratica tale procedimento, consideriamo l'ossidazione in fase gassosa di NO a NO_2. La legge cinetica complessiva è stata determinata sperimentalmente:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \text{velocità di formazione di } NO_2 = k_v[NO]^2[O_2]$$

Per la reazione è stato proposto il seguente meccanismo.

Stadio 1 Dimerizzazione bimolecolare veloce e sua reazione inversa:

$$\text{Diretta: } NO + NO \rightarrow N_2O_2 \qquad \text{velocità di formazione di } N_2O_2 = k_1[NO]^2$$
$$\text{Inversa: } N_2O_2 \rightarrow NO + NO \qquad \text{velocità di scomparsa di } N_2O_2 = k_1'[N_2O_2]$$

Stadio 2 Reazione bimolecolare lenta, nella quale una molecola di O_2 urta il suo dimero:

$$\text{Diretta: } O_2 + N_2O_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$$
$$\text{velocità di scomparsa di } N_2O_2 = k_2[N_2O_2][O_2]$$
$$\text{Inversa: } NO_2 + NO_2 \rightarrow O_2 + N_2O_2$$
$$\text{velocità di formazione di } N_2O_2 = k_2'[NO_2]^2$$

Come si può verificare, la somma delle due reazioni dirette è la reazione complessiva osservata e la somma delle due reazioni inverse è l'inverso della reazione complessiva.

È utile sapere che... è bene utilizzare k_v (o $k_1, k_2, \ldots$) per una reazione diretta e k_v' (o $k_1', k_2', \ldots$) per la corrispondente reazione inversa.

Le reazioni elementari unimolecolari presentano una legge cinetica del primo ordine; le reazioni bimolecolari hanno una legge cinetica del secondo ordine.

7C.3 Combinare le leggi cinetiche elementari

Per valutare la plausibilità del meccanismo proposto per l'ossidazione in fase gassosa di NO a NO_2, occorre dedurre la legge cinetica complessiva implicita nelle leggi cinetiche delle reazioni elementari e confrontarla con quella sperimentale. A questo punto è di solito necessario introdurre uno o più assunti sulle velocità relative delle reazioni elementari che sono spesso basati su informazioni sperimentali. Per esempio, gli esperimenti mostrano che la velocità della reazione $NO_2 + NO_2 \rightarrow O_2 + N_2O_2$ è talmente lenta che il suo contributo alla legge cinetica complessiva può essere ignorato.

Innanzitutto identifichiamo tutte le reazioni elementari che determinano la formazione o la scomparsa del prodotto complessivo (NO_2) e formuliamo l'equazione relativa alla sua velocità netta di formazione. La **velocità netta di formazione** di una specie è la somma delle velocità di tutte le reazioni elementari che determinano la sua formazione meno le velocità di tutte le reazioni elementari che portano alla sua scomparsa. Nel nostro caso, NO_2 si forma solo nella reazione diretta dello stadio 2; la reazione inversa è così lenta che può essere ignorata. Perciò,

$$\text{velocità di formazione di } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2]$$

Nella legge cinetica compare il fattore 2 perché per ogni molecola di N_2O_2 che scompare se ne formano due di NO_2. Questa espressione non costituisce ancora una legge cinetica accettabile per la reazione totale, perché comprende la concentrazione di un intermedio, N_2O_2, e gli intermedi non figurano mai nella legge cinetica complessiva di una reazione.

Secondo il meccanismo, N_2O_2 si forma nella reazione diretta dello stadio 1, viene eliminato nella reazione inversa, ed è eliminato anche nella reazione diretta dello stadio 2. Di conseguenza, la sua velocità netta di formazione è

$$\text{velocità netta di formazione } N_2O_2 = \overbrace{k_1[NO]^2}^{\text{Stadio 1}} - \overbrace{k_1'[N_2O_2]}^{\text{Stadio 1, inverso}} - \overbrace{k_2[N_2O_2][O_2]}^{\text{Stadio 2}}$$

A questo punto adottiamo l'**approssimazione dello stato stazionario**, secondo la quale qualsiasi intermedio si mantiene a una concentrazione bassa e costante durante la reazione. Tale assunto trova giustificazione nel fatto che gli intermedi sono così reattivi che reagiscono non appena si formano. Dato che la concentrazione di intermedio è costante, la sua velocità netta di formazione è uguale a zero, per cui l'equazione diventa:

$$k_1[NO]^2 - k_1'[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] = 0$$

L'equazione può essere riordinata per ricavare la concentrazione di N_2O_2:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_1' + k_2[O_2]}$$

Possiamo ora introdurre tale relazione nella legge cinetica:

$$\text{velocità di formazione } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = \frac{2k_1k_2[NO]^2[O_2]}{k_1' + k_2[O_2]} \qquad (\mathbf{1})$$

La legge cinetica così dedotta è diversa da quella sperimentale (velocità di formazione di $NO_2 = k_v[NO]^2[O_2]$). Abbiamo evidenziato che un meccanismo di reazione è plausibile solo se in accordo con i risultati sperimentali; dovremmo dunque scartare il meccanismo proposto? Prima di farlo, è sempre bene indagare se in determinate condizioni le sue previsioni si accordano di fatto con i dati sperimentali. Nel nostro caso, la velocità della reazione diretta dello stadio 2 è bassissima rispetto alla reazione inversa dello stadio 1, per cui $k_1'[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$; ciò implica che, cancellando $[N_2O_2]$ da entrambi i lati della disuguaglianza, $k_1' \gg k_2[O_2]$. Il termine $k_2[O_2]$ al denominatore dell'Equazione 1 può quindi essere ignorato. Con tale approssimazione la legge cinetica si semplifica in

$$\text{velocità di formazione di } NO_2 = \frac{2k_1k_2}{k_1'}[NO]^2[O_2] \qquad (\mathbf{2a})$$

che è in accordo con la legge cinetica determinata sperimentalmente, in cui

$$k_v = \frac{2k_1k_2}{k_1'} \qquad \textbf{(2b)}$$

Con tali assunti sulle velocità relative degli stadi elementari, il meccanismo proposto è in accordo con gli esperimenti. Un ulteriore controllo consisterebbe nel determinare i valori sperimentali di k_1, k_2 e k_1' (se possibile) e verificare che la loro combinazione sia coerente col valore sperimentale di k_v.

ESEMPIO 7C.1 **La formulazione della legge cinetica complessiva a partire dal meccanismo proposto**

La decomposizione dell'ozono nella stratosfera è un problema di grande rilevanza perché l'ozono stratosferico protegge la vita sulla Terra. Supponete di voler studiare il meccanismo di decomposizione dell'ozono.
Per la reazione di decomposizione dell'ozono è stata determinata la seguente legge cinetica discussa all'inizio del capitolo:

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) \qquad \text{Velocità di decomposizione di } O_3 = k_v\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

È stato proposto questo meccanismo:

Stadio 1 $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$
Stadio 2 $O + O_3 \rightleftharpoons O_2 + O_2$

Le misure di velocità delle reazioni elementari dirette mostrano che lo stadio lento è il secondo, ossia l'attacco di O su O_3. La reazione inversa del secondo stadio, $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$ è talmente lenta da poter essere ignorata. Ricavate la legge cinetica implicita nel meccanismo e verificate che si accordi con la legge cinetica osservata.

È utile sapere che... occorre fare attenzione a distinguere tra due segni: la coppia di frecce normali ($\rightleftharpoons$), che indica che possono verificarsi sia la reazione diretta sia la reazione inversa, e la coppia di frecce ad arpione ($\rightleftharpoons$), usata per indicare che le reazioni sono all'equilibrio.

STRATEGIA Scriviamo le leggi cinetiche delle reazioni elementari e poi le combiniamo nella legge cinetica complessiva. Se necessario, usiamo l'approssimazione dello stato stazionario per qualsiasi intermedio.

RISOLUZIONE Le leggi cinetiche delle reazioni elementari sono

Stadio 1	(diretta) $O_3 \longrightarrow O_2 + O$	velocità di decomposizione di $O_3 = k_1[O_3]$ (veloce)
	(inversa) $O_2 + O \longrightarrow O_3$	velocità di formazione di $O_3 = k_1'[O_2][O]$ (veloce)
Stadio 2	(diretta) $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	velocità di consumo di $O_3 = k_2'[O][O_3]$ (lenta)
	(inversa) $O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$	velocità di formazione di $O_3 = k_2'[O_2]^2$ (lentissima, da ignorare)

Scriviamo ora la legge cinetica relativa alla velocità netta di decomposizione di O_3:

$$\text{velocità netta di decomposizione di } O_3 = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] - k_2[O][O_3]$$

Poiché O è un intermedio, la sua concentrazione deve essere eliminata dall'espressione. Per fare questo scriviamo la velocità netta di formazione degli atomi di O e usiamo l'approssimazione dello stato stazionario per porre la velocità netta uguale a zero:

$$\text{velocità netta di formazione di O} = k_1'[O_3] - k_1'[O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0$$

L'equazione può essere riscritta come:

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Introducendo questo risultato nella legge cinetica relativa alla velocità netta di decomposizione dell'ozono, si ha:

$$\text{velocità netta di decomposizione di } O_3 = k_1[O_3] - \overbrace{\frac{k_1k_1'[O_2][O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}}^{k_1'[O_2][O]} + \overbrace{\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}}^{k_2[O][O_3]}$$

e, moltiplicando il primo termine per $(k_1'[O_2] + k_2[O_3])/(k_1'[O_2] + k_2[O_3])$:

$$= \frac{k_1k_1'[O_2][O_3] + k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} - \frac{k_1k_1'[O_2][O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$= \frac{k_1k_1'[O_2][O_3] + k_1k_2[O_3]^2 - k_1k_1'[O_2][O_3] + k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Cancellando i termini in blu si ottiene:

$$\text{velocità di decomposizione di } O_3 = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Poiché lo stadio 2 è lento, $k_2[O][O_3] \ll k_1'[O_2][O]$; cancellando $[O]$, $k_2[O_3] \ll k_1'[O_2]$, per cui l'espressione si semplifica:

$$\text{velocità di decomposizione di } O_3 = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2]} = k_v\frac{[O_3]^2}{[O_2]} \qquad \text{con } k_v = \frac{2k_1k_2}{k_1'}$$

CONCLUSIONE La legge cinetica finale ha esattamente la stessa forma della legge cinetica osservata; poiché il meccanismo si accorda sia con l'equazione chimica bilanciata sia con la legge cinetica sperimentale, possiamo considerarlo plausibile.

Autoesame 7C.2A Considerate il seguente meccanismo di formazione della doppia elica di DNA dai filamenti A e B:

$$A + B \rightleftharpoons \text{elica instabile (veloce, } k_1 \text{ e } k_1' \text{ entrambe grandi)}$$
$$\text{elica instabile} \longrightarrow \text{doppia elica stabile (lenta, } k_2 \text{ piccolissima)}$$

Deducete l'equazione cinetica per la formazione della doppia elica stabile ed esprimete la costante cinetica della reazione complessiva in funzione delle costanti cinetiche dei singoli stadi.

[*Risposta*: velocità $= k_v[A][B]$, $k_v = k_1k_2/k_1'$]

Autoesame 7C.2B Il meccanismo in due stadi proposto per una certa reazione è $H_2A + B \rightarrow HB^+ + HA^-$ più il suo inverso, entrambi veloci, seguiti da $HA^- + B \rightarrow HB^+ + A^{2-}$, lento. Trovate la legge cinetica considerando HA^- un intermedio e scrivete l'equazione della reazione complessiva.

Esercizi correlati 7C.5-7C.8

In alcuni casi esiste un metodo più rapido per combinare le leggi cinetiche degli stadi elementari di un meccanismo. Può accadere che la velocità con la quale l'intermedio reagisce per formare il prodotto sia molto bassa rispetto alla sua velocità di formazione e di decomposizione nei reagenti. In questo caso, possiamo supporre che i reagenti e l'intermedio raggiungano velocemente le loro concentrazioni all'equilibrio, e che la perdita lenta di intermedio abbia un effetto insignificante su tali concentrazioni. In altre parole, i reagenti e l'intermedio stabiliscono un **pre-equilibrio**, nel quale l'intermedio si forma e si mantiene tramite una veloce reazione di formazione e la sua reazione opposta. Per esempio, ipotizzando che il primo stadio dell'ossidazione di NO dia origine a un pre-equilibrio, le concentrazioni dei reagenti e dell'intermedio saranno legate tra loro mediante una costante di equilibrio espressa in termini di concentrazione, K_c:

$$NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad K_c = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

Tale equilibrio implica che $[N_2O_2] = K_c[NO]^2$. La velocità di formazione di NO_2 (per quanto detto nel Paragrafo 7C.3) è allora

$$\text{velocità di formazione di } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = 2k_2K_c[NO]^2[O_2]$$

È utile sapere che... come abbiamo visto nel Capitolo 5G, le costanti di equilibrio sono adimensionali. Per rendere coerenti le unità di misura, la legge di equilibrio andrebbe scritta formalmente come $K_c = ([N_2O_2]/c^\circ)/([NO]/c^\circ)^2$, dove $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. In questo modo, $[N_2O_2] = K_c[NO]^2/c^\circ$ e la velocità di formazione di NO_2 diventa $2k_2[N_2O_2][O_2] = (2k_2K_c/c^\circ)[NO]^2[O_2]$. La velocità di formazione di NO_2 acquista così l'unità di misura appropriata di $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Nel testo, però, omettiamo c° per chiarezza.

Come nel caso precedente, il meccanismo dà luogo a una legge cinetica complessiva del terzo ordine, in accordo con gli esperimenti, con $k_v = k_2K_c$. Questo procedimento, pur essendo molto più semplice di quello basato sullo stato stazionario, è meno flessibile, perché è più difficile da estendere a meccanismi più complessi; inoltre non è facile stabilire in quali condizioni è valida l'approssimazione.

In una serie di reazioni, lo stadio elementare più lento che governa la velocità globale di formazione dei prodotti (nel nostro esempio la reazione tra O_2 e N_2O_2 nello stadio 2) è detto **stadio cineticamente determinante** (SCD) della reazione (**Figura 7C.3**). Lo stadio cineticamente determinante assomiglia a

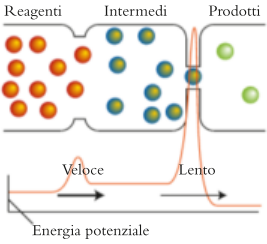


Figura 7C.3 Lo stadio cineticamente determinante di una reazione è la reazione elementare che governa la velocità con la quale si formano i prodotti in una reazione a più stadi. Il collo di bottiglia, che nel disegno rappresenta lo stadio cineticamente determinante, è come un traghetto che non riesce a smaltire il traffico intenso in arrivo da un'autostrada. Il profilo di reazione sovrapposto al disegno illustra i requisiti energetici di ogni stadio. Lo stadio che richiede maggiore energia è quello più lento (Capitolo 7D).

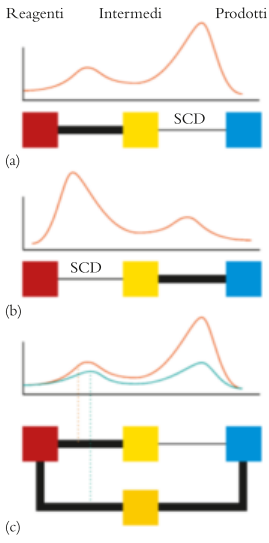


Figura 7C.4 (a) Se lo stadio cineticamente determinante (SCD) è il secondo, la legge cinetica di quel passaggio determina la legge cinetica della reazione complessiva. La curva arancione mostra il «profilo di reazione» di un tale meccanismo, con lo stadio lento che richiede molta energia. La legge cinetica derivata da tale meccanismo tiene conto dei passaggi che precedono l'SCD. (b) Se lo stadio cineticamente determinante è il primo, la legge cinetica di quel passaggio coincide con la legge cinetica della reazione complessiva. Gli stadi successivi non influenzano la velocità o la legge cinetica. (c) Se il prodotto si può formare mediante due vie, quella più veloce (in questo caso quella in basso) determina la velocità della reazione; nel meccanismo della via superiore, lo stadio lento (linea più sottile) non è un SCD.

un viaggio tra due città che comprende uno spostamento in traghetto. La velocità dell'intero viaggio è governata dalla velocità del traghetto, perché questa parte del viaggio è molto più lenta di tutte le altre. Gli stadi successivi a quello cineticamente determinante decorrono non appena si è formato l'intermedio, quindi hanno un effetto trascurabile sulla velocità complessiva. Di conseguenza, essi possono essere tralasciati quando si scrive la legge cinetica complessiva a partire dal meccanismo. Per alcune reazioni, può esistere più di una singola via capace di portare alla formazione dei prodotti (Capitolo 7E). In tal caso, la velocità complessiva di reazione è regolata dalla via con i requisiti energetici minori (Figura 7C.4).

Nei casi più semplici, si può identificare lo stadio cineticamente determinante in base alla legge cinetica sperimentale. Per esempio, la reazione

$$(CH_3)_3CBr(sol) + OH^-(sol) \longrightarrow (CH_3)_3COH(sol) + Br^-(sol)$$

avviene in un solvente organico (sol) con la legge cinetica: velocità = $k_v[(CH_3)_3CBr]$, e per il meccanismo si possono prevedere due stadi:

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$$
$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

In tale meccanismo, la legge cinetica del primo stadio è: velocità = $k_v[(CH_3)_3CBr]$, cioè la stessa della legge cinetica sperimentale. Poiché la reazione è di ordine zero rispetto a OH^-, la concentrazione degli ioni ossidrile non influisce sulla velocità, e si può presumere che lo stadio lento sia il primo. Lo ione $(CH_3)_3C^+$, non appena si forma, si trasforma nell'alcol.

> Spesso la legge cinetica viene ricavata dal meccanismo proposto adottando l'approssimazione dello stato stazionario o assumendo che esista un pre-equilibrio. Per essere plausibile, il meccanismo proposto deve essere coerente con la legge cinetica sperimentale e con l'equazione chimica della reazione complessiva.

7C.4 Velocità ed equilibrio

All'equilibrio, la velocità della reazione complessiva diretta è uguale alla velocità della reazione complessiva inversa. Allo stesso modo, per ogni stadio elementare del meccanismo, la velocità della reazione diretta è uguale a quella della reazione inversa. Poiché una velocità dipende da costanti di velocità e da concentrazioni, dovremmo poter stabilire una relazione tra le costanti di velocità delle reazioni elementari e la costante di equilibrio della reazione complessiva.

COME SI FA?

Per dedurre la relazione tra costanti cinetiche e costanti di equilibrio, notiamo che la costante di equilibrio di una reazione chimica in soluzione del tipo: $A + B \rightleftharpoons C + D$ è

$$K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$$

Supponiamo che gli esperimenti provino che sia la reazione diretta sia quella inversa sono del secondo ordine. In questo caso le rispettive leggi cinetiche saranno:

$$A + B \longrightarrow C + D \quad \text{velocità} = k_v[A][B]$$
$$C + D \longrightarrow A + B \quad \text{velocità} = k_v'[C][D]$$

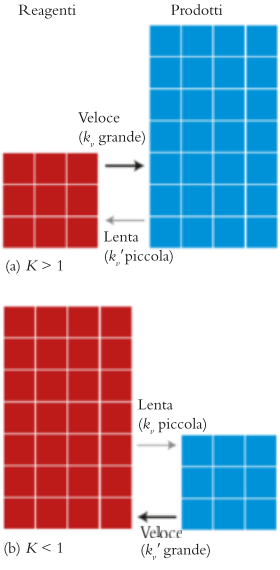


Figura 7C.5 La costante di equilibrio di una reazione è uguale al rapporto tra le costanti cinetiche della reazione diretta e inversa. (a) Una costante cinetica diretta (k_v) maggiore della costante cinetica inversa implica che la reazione diretta compensa quella inversa quando la reazione è giunta quasi a completamento e la concentrazione dei reagenti è piccola. (b) Al contrario, se la costante cinetica inversa (k_v') è maggiore di quella diretta, allora la velocità diretta e quella inversa si uguagliano all'inizio della reazione, quando la concentrazione dei prodotti è bassa.

All'equilibrio le due velocità sono uguali, quindi si può scrivere:

$$k_v[A][B] = k_v'[C][D]$$

Di conseguenza, all'equilibrio,

$$\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = \frac{k_v}{k_v'}$$

Confrontando tale espressione con quella della costante di equilibrio si vede che

$$K = \frac{k_v}{k_v'}$$

Se la reazione coinvolge specie in fase gassosa e la legge cinetica è espressa in funzione delle concentrazioni molari, K va intesa come K_c.

Abbiamo dedotto che per una reazione $A + B \rightleftharpoons C + D$ che procede in un unico stadio bimolecolare, la costante di equilibrio della reazione complessiva è uguale al rapporto tra la costante di velocità della reazione diretta e la costante di velocità della reazione inversa:

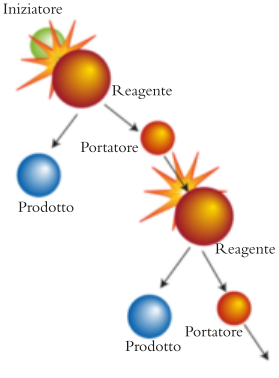
$$K = \frac{k_v}{k_v'} \qquad (3)$$

Grazie a questa equazione abbiamo un modo per sapere, in base a considerazioni esclusivamente cinetiche (cioè senza conoscere l'energia libera di reazione), quando dobbiamo attenderci una costante di equilibrio grande: se k_v della reazione diretta è molto più grande di k_v' della reazione inversa, $K \gg 1$ e i prodotti risultano favoriti. In questo caso la reazione diretta veloce accumula un'elevata concentrazione di prodotti prima di raggiungere l'equilibrio (Figura 7C.5). Al contrario, se k_v è molto minore di k_v', $K \ll 1$ e sono favoriti i reagenti. In tal caso la reazione inversa distrugge velocemente i prodotti e la loro concentrazione risulta bassissima.

L'Equazione 3 è valida se la reazione avviene in un singolo stadio in ciascuna direzione. Se la reazione ha un meccanismo complesso nel quale le reazioni elementari hanno costanti cinetiche $k_1, k_2, \ldots$ e le reazioni elementari inverse costanti cinetiche $k_1', k_2', \ldots$, è possibile svolgere un ragionamento analogo a quello fatto per la reazione a uno stadio, per cui la costante di equilibrio complessiva risulta legata alle costanti cinetiche delle reazioni elementari nel modo seguente:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \cdots \qquad (4)$$

La costante di equilibrio di una reazione elementare è uguale al rapporto tra la costante cinetica della reazione diretta e la costante cinetica della reazione inversa o, per reazioni a più stadi, al rapporto tra il prodotto delle costanti cinetiche dirette e il prodotto delle costanti cinetiche inverse.



7C.5 Le reazioni a catena

Alcuni processi, come le esplosioni o la polimerizzazione usata per fabbricare la plastica, avvengono mediante reazioni a catena. In una **reazione a catena** un intermedio altamente reattivo reagisce generando un altro intermedio altamente reattivo, che a sua volta reagisce per produrne un altro e così via (Figura 7C.6). In molti casi l'intermedio di reazione, che in questo contesto è detto **portatore di catena**, è un radicale (cioè una specie con un elettrone spaiato, Capitolo 2C), e la reazione è chiamata **reazione a catena radicalica**. In queste reazioni un radicale reagisce con una molecola per produrre un altro radicale, che attacca una seconda molecola producendo un nuovo radicale, e così via. I concetti

Figura 7C.6 In una reazione a catena il prodotto di uno stadio costituisce il reagente altamente reattivo di uno stadio successivo. Questo a sua volta produce altre specie reattive che possono partecipare ad ulteriori reazioni negli stadi seguenti.

presentati nei paragrafi precedenti valgono anche per le reazioni a catena, però sfociano spesso in leggi cinetiche di grande complessità che non affronteremo.

La formazione di HBr secondo la reazione

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

si svolge tramite una reazione a catena. I portatori di catena sono gli atomi di idrogeno (H·) e quelli di bromo (Br·). Il primo stadio di qualsiasi reazione a catena si chiama **inizio**, e corrisponde alla formazione dei portatori di catena a partire da un reagente. Spesso per generare i portatori di catena si usa il calore (Δ) o la luce ($h\nu$):

$$Br_2 \xrightarrow{\Delta \text{ o } h\nu} Br\cdot + Br\cdot$$

Una volta che i portatori di catena si sono formati, la catena può propagarsi in una reazione nella quale un portatore reagisce con una molecola di reagente creando un altro portatore. Le reazioni elementari di **propagazione** della catena sono

$$Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

I portatori di catena, in questo caso radicali, prodotti in tali reazioni possono continuare ad attaccare altre molecole dei reagenti (H_2 e Br_2) causando l'allungamento della catena. La reazione elementare che interrompe la catena, o reazione di **terminazione**, si verifica quando i portatori di catena si combinano per formare i prodotti. Due esempi di reazioni di terminazione sono:

$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$$
$$H\cdot + Br\cdot \longrightarrow HBr$$

Le esplosioni avvengono quando si verifica una **ramificazione della catena**, vale a dire quando in uno stadio propagativo si forma più di un portatore di catena. Il botto caratteristico che si avverte quando si dà fuoco a una miscela di idrogeno e ossigeno è il risultato di una ramificazione di catena. I due gas si combinano mediante una reazione a catena radicalica il cui stadio di inizio è la formazione di atomi di idrogeno:

$$\text{inizio: } H_2 \xrightarrow{\Delta} H\cdot + H\cdot$$

Iniziata la reazione, un atomo di idrogeno attacca una molecola di ossigeno formando due nuovi radicali:

$$\text{ramificazione: } H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + \cdot O\cdot$$

Si producono due radicali anche quando l'atomo di ossigeno attacca una molecola di idrogeno:

$$\text{ramificazione: } \cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$$

In seguito a questi processi di ramificazione, la catena produce un numero di radicali sempre maggiore che prende parte a ulteriori stadi di ramificazione. La velocità di reazione aumenta rapidamente, provocando l'esplosione tipica di molte reazioni di combustione (Figura 7C.7).

Le reazioni a catena iniziano con la produzione di un intermedio reattivo che propaga la catena e terminano quando due radicali si combinano tra loro. Le reazioni a catena ramificata possono risultare esplosive.



Figura 7C.7 Questo fronte di fiamma è stato osservato durante la combustione veloce, simile a un'esplosione in miniatura, che avviene dentro un motore a scoppio ogni volta che una candela di accensione infiamma la miscela di carburante e aria. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che le reazioni chimiche si svolgono in una serie di uno o più passaggi elementari, che nell'insieme costituiscono il meccanismo di reazione. Per verificare la plausibilità di un meccanismo proposto, occorre ricavare la legge cinetica complessiva dagli stadi elementari e verificare che essa coincida con quella determinata sperimentalmente. Avete anche visto che la costante di equilibrio di una reazione è uguale al rapporto tra la costante cinetica diretta e

la costante cinetica inversa. Infine, avete imparato che alcune reazioni producono intermedi altamente reattivi che reagiscono per formare ulteriori intermedi reattivi in reazioni a catena.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Identificare la molecolarità di una reazione elementare in un dato meccanismo (Paragrafo 7C.1).
- ☐ **2.** Ricavare la legge cinetica complessiva a partire da una serie di reazioni elementari in un meccanismo proposto (Esempio 7C.1).
- ☐ **3.** Descrivere e usare le approssimazioni dello stato stazionario e del pre-equilibrio (Paragrafo 7C.3).
- ☐ **4.** Identificare lo stadio cineticamente determinante di una reazione (Paragrafo 7C.3).
- ☐ **5.** Dimostrare che la costante di equilibrio è legata alle costanti cinetiche delle reazioni elementari diretta e inversa che contribuiscono alla reazione complessiva (Paragrafo 7C.4).
- ☐ **6.** Identificare gli stadi di inizio, propagazione e terminazione in un meccanismo di reazione a catena radicalica (Paragrafo 7C.5).

CAPITOLO 7C Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo infinitesimale.

Tutte le velocità sono velocità uniche di reazione, salvo indicazione diversa.

7C.1 Scrivete la legge cinetica e identificate la molecolarità di ognuna delle seguenti reazioni elementari:
(a) $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$; (b) $Cl_2 \longrightarrow Cl + Cl$.

7C.2 Scrivete la legge cinetica e identificate la molecolarità di ognuna delle seguenti reazioni elementari:
(a) $OH + NO_2 + N_2 \longrightarrow HNO_3 + N_2$ (N_2 prende parte all'urto ma resta chimicamente inalterato);
(b) $ClO^- + H_2O \longrightarrow HClO + OH^-$.

7C.3 Scrivete la reazione complessiva per il seguente meccanismo proposto e identificate gli eventuali intermedi di reazione:
Stadio 1 $AC + B \longrightarrow AB + C$
Stadio 2 $AC + AB \longrightarrow A_2B + C$

7C.4 Scrivete la reazione complessiva per il seguente meccanismo proposto e identificate gli eventuali intermedi di reazione:
Stadio 1 $C_4H_9Br \longrightarrow C_4H_9^+ + Br^-$
Stadio 2 $C_4H_9^+ + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH_2^+$
Stadio 3 $C_4H_9OH_2^+ + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH + H_3O^+$

7C.5 Per la reazione in fase gassosa tra HBr e NO_2 è stato proposto il seguente meccanismo:
Stadio 1 $HBr + NO_2 \longrightarrow HBrO + NO$ (lento)
Stadio 2 $HBr + HBrO \longrightarrow H_2O + Br_2$ (veloce)
(a) Scrivete la reazione complessiva. (b) Scrivete la legge cinetica di ogni stadio e indicatene la molecolarità. (c) Qual è l'intermedio di reazione?

7C.6 Si ritiene che una reazione avvenga secondo il meccanismo seguente:
Stadio 1 $A_2 \longrightarrow A + A$
Stadio 2 $A + A + B \longrightarrow A_2B$
Stadio 3 $A_2B + C \longrightarrow A_2 + BC$
(a) Scrivete la reazione complessiva (b) Scrivete la legge cinetica per ogni stadio e indicatene la molecolarità. (c) Quali sono gli intermedi di reazione? (d) Un catalizzatore è una sostanza che accelera la velocità di reazione e si rigenera nel processo. Quale specie agisce da catalizzatore nella reazione?

7C.7 Per la reazione tra ossido nitrico e bromo è stato proposto il seguente meccanismo:
Stadio 1 $NO + Br_2 \longrightarrow NOBr_2$ (lento)
Stadio 2 $NOBr_2 + NO \longrightarrow NOBr + NOBr$ (veloce)
Scrivete la legge cinetica relativa alla formazione di NOBr implicita nel meccanismo.

7C.8 Il meccanismo proposto per l'ossidazione dello ione ioduro da parte dello ione ipoclorito in soluzione acquosa è il seguente:
Stadio 1 $ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$ e reazione inversa (entrambe veloci, equilibrio)
Stadio 2 $I^- + HClO \longrightarrow HIO + Cl^-$ (lento)
Stadio 3 $HIO + OH^- \longrightarrow IO^- + H_2O$ (veloce)
Scrivete la legge cinetica relativa alla formazione di HIO implicita nel meccanismo.

7C.9 Per la reazione $NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ sono stati proposti tre meccanismi:
(I) **Stadio 1** $NO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + NO$
(II) **Stadio 1** $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$ (lento)
Stadio 2 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ (veloce)
(III) **Stadio 1** $NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NO + NO_3$ e reazione inversa (entrambe veloci, equilibrio)
Stadio 2 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ (lento)
Quale meccanismo si accorda con la seguente legge cinetica: velocità $= k_v[NO_2]^2$? Spiegate il vostro ragionamento.

7C.10 Studiando la velocità della reazione $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ si è constatato che, raddoppiando solo la concentrazione di O_2, la velocità raddoppia, mentre, raddoppiando solo la concentrazione di NO, essa si quadruplica.

Quale dei seguenti meccanismi giustifica l'osservazione compiuta? Argomentate.

(I) **Stadio 1** $NO + O_2 \rightleftharpoons NO_3$ e reazione inversa (entrambe veloci, equilibrio)
Stadio 2 $NO + NO_3 \longrightarrow NO_2 + NO_2$ (lento)

(II) **Stadio 1** $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$ (lento)
Stadio 2 $O_2 + N_2O_2 \longrightarrow N_2O_4$ (veloce)
Stadio 3 $N_2O_4 \longrightarrow NO_2 + NO_2$ (veloce)

7C.11 Stabilite se i seguenti enunciati sono veri o falsi. Nel secondo caso spiegate perché. (a) Per una reazione con una costante di equilibrio elevata, la costante cinetica della reazione diretta è molto maggiore di quella della reazione inversa. (b) All'equilibrio, le costanti cinetiche delle reazioni diretta e inversa sono uguali. (c) Aumentando la concentrazione di un reagente, la velocità di reazione aumenta perché la costante cinetica della reazione diretta aumenta.

7C.12 Stabilite se i seguenti enunciati sono veri o falsi. Nel secondo caso spiegate perché. (a) La costante di equilibrio di una reazione è uguale al rapporto tra la costante cinetica della reazione diretta e la costante cinetica della reazione inversa. (b) In una reazione costituita da una serie di stadi di equilibrio, la costante di equilibrio complessiva è uguale al rapporto tra il prodotto di tutte le costanti cinetiche dirette e il prodotto di tutte le costanti cinetiche inverse. (c) Aumentando la concentrazione del prodotto si aumenta la velocità della reazione inversa, per cui anche la velocità della reazione diretta deve aumentare.



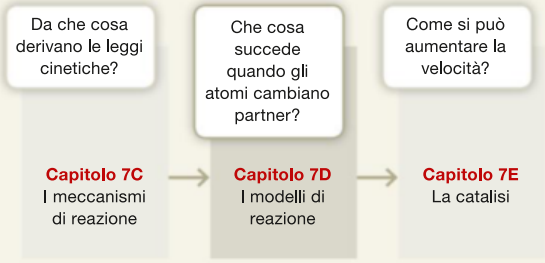
7C.13 Considerate la reazione $A \rightleftharpoons B$, del primo ordine in entrambi i sensi, con costanti cinetiche k_v e k_v'. All'inizio è presente solamente A. Dimostrate che le concentrazioni si avvicinano al proprio valore di equilibrio a una velocità che dipende da k_v e da k_v'.



7C.14 Ripetete l'Esercizio 7C.13 per la stessa reazione, considerandola del secondo ordine in entrambi i versi.

CAPITOLO **7D**

I modelli di reazione



Perché dobbiamo conoscere queste cose? I chimici usano le informazioni sulla dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura per costruire modelli di reazione. Questi possono gettare luce sul motivo per cui non solo le costanti cinetiche ma anche le costanti di equilibrio dipendono dalla temperatura.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo avere dimestichezza con la teoria cinetica dei gas (Capitolo 3D), le leggi cinetiche (Capitolo 7A) e la relazione tra costanti di velocità e costanti di equilibrio (Capitolo 7C).

Le leggi e le costanti cinetiche sono finestre aperte sui processi molecolari del cambiamento chimico. Sebbene un meccanismo di reazione possa essere determinato sperimentalmente (Capitolo 7C), rimane da capire perché le costanti cinetiche dei singoli stadi hanno proprio quel determinato valore e perché esse variano con la temperatura.

7D.1 L'effetto della temperatura

La velocità delle reazioni chimiche dipende dalla temperatura. L'osservazione *qualitativa* rivela che la maggior parte delle reazioni procede più velocemente aumentando la temperatura (Figura 7D.1). Solitamente un aumento di temperatura di 10 °C a partire dalla temperatura ambiente raddoppia la velocità di reazione delle specie organiche in soluzione. È per questo che cuciniamo i cibi: il riscaldamento accelera le reazioni che causano la demolizione delle pareti cellulari e la decomposizione delle proteine. Refrigeriamo i cibi, invece, per rallentare le reazioni chimiche naturali che ne provocano la decomposizione.

La dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura si riflette nella costante cinetica. Se la costante di velocità aumenta con la temperatura, a una determinata concentrazione di reagente, la reazione procede più velocemente a temperature più alte. Alla fine del diciannovesimo secolo il chimico svedese Svante Arrhenius esaminò quantitativamente l'effetto della temperatura sulla velocità di reazione e scoprì che, riportando in grafico il logaritmo della costante cinetica ($\ln k_v$) in funzione dell'inverso della temperatura assoluta ($1/T$), si ottiene una retta. In altre parole,

$$\ln k_v = \text{intercetta} + \text{pendenza} \times \frac{1}{T}$$

Per ragioni che saranno chiare in seguito, indichiamo l'intercetta con $\ln A$ e la pendenza con $-E_a/R$, dove R è la costante dei gas. Usando tale notazione, l'**equazione di Arrhenius** empirica è

$$\ln k_v = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \textbf{(1a)}$$

Una forma alternativa, che si ottiene prendendo l'antilogaritmo di entrambi i membri, è

$$k_v = A e^{-E_a/RT} \qquad \textbf{(1b)}$$

Le due costanti A ed E_a sono note come **parametri di Arrhenius** della reazione e si determinano per via sperimentale: A è il **fattore pre-esponenziale** ed E_a è l'**energia di attivazione**. Sia l'una che l'altra sono quasi indipendenti dalla temperatura, però dipendono dalla reazione in esame. L'equazione di Arrhenius si applica a reazioni di qualsiasi ordine.

O L'uso della costante dei gas non vuol dire che l'equazione di Arrhenius vale solo in fase gassosa: essa si applica anche a un ampio numero di reazioni in soluzione.

O Le unità di misura del fattore pre-esponenziale A sono uguali a quelle della costante di velocità. Di conseguenza i termini logaritmici dell'Equazione 1a sono adimensionali, perché l'espressione può essere riscritta nella forma $\ln(k_v/A) = -E_a/RT$ cancellando le unità di misura.



Figura 7D.1 Quasi sempre la velocità di reazione aumenta con la temperatura. Il becher di sinistra contiene magnesio in acqua fredda, quello di destra magnesio in acqua calda. L'aggiunta di un indicatore (fenolftaleina) mette in evidenza la formazione della soluzione alcalina dalla reazione del magnesio. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

ESEMPIO 7D.1 **La misura dell'energia di attivazione**

Una reazione importante in chimica organica è quella tra alogenuri organici e ione ossidrile per formare alcoli. Siete interessati a conoscere l'impatto della temperatura sulla velocità di questo tipo di reazione, per cui decidete di determinare i parametri di Arrhenius per una di tali reazioni. La costante cinetica per la reazione di secondo ordine tra bromoetano e ioni ossidrile in ambiente acquoso, $C_2H_5Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_2H_5OH(aq) + Br^-(aq)$, è stata misurata a diverse temperature ottenendo i seguenti risultati:

Temperatura/°C	25	30	35	40	45	50
$k_v/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-3}$

Determinate l'energia di attivazione della reazione.

PREVISIONE L'energia di attivazione delle reazioni organiche in genere varia tra 10 e 100 $kJ \cdot mol^{-1}$, per cui ci aspettiamo un valore compreso in tale intervallo.

STRATEGIA L'energia di attivazione si ricava dall'equazione di Arrhenius (Equazione 1). Si riporta in un grafico $\ln k_v$ in funzione di $1/T$, con T espressa in kelvin. Poiché la pendenza è uguale a $-E_a/R$, per ricavare l'energia di attivazione si moltiplica la pendenza del grafico per $-R$, con $R = 8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Per questo genere di calcoli sono utili i fogli elettronici o i programmi di adattamento delle curve.

RISOLUZIONE La tabella da utilizzare per costruire il grafico è

Temperatura/°C	T/K	$1/(T/K)$	$k_v/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$\ln k_v$
25	298	$3,35 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-5}$	−9,34
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$	−8,74
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	−8,18
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$	−7,60
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$	−7,07
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	−6,57

Calcolate la pendenza del grafico della **Figura 7D.2** a partire da due punti qualsiasi, per esempio A e B:

$$\text{pendenza} = -1,1 \times 10^4\ K$$

Dato che la pendenza è uguale a $-E_a/R$, $E_a = -R \times$ pendenza, per cui si ricava:

$$E_a = (8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (-1,1 \times 10^4\ K) = 8,9 \times 10^4\ J \cdot mol^{-1}$$

CONCLUSIONE Il valore calcolato corrisponde a 89 $kJ \cdot mol^{-1}$, in linea con quanto previsto.

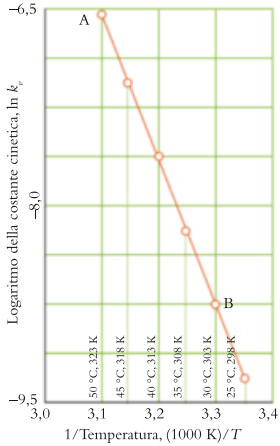


Figura 7D.2 Il diagramma di Arrhenius è il grafico di $\ln k_v$ in funzione di 1/T. Se la curva è una retta, come in questo caso, si dirà che nell'intervallo di temperatura studiato la reazione mostra un comportamento di Arrhenius. Questo grafico rispecchia i dati dell'Esempio 7D.1.

Autoesame 7D.1A La costante cinetica per la reazione di secondo ordine in fase gassosa $HO(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + H(g)$ varia con la temperatura come indicato nella tabella seguente:

Temperatura/°C	100	200	300	400
$k_v/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$

Determinate l'energia di attivazione.

[*Risposta*: 42 $kJ \cdot mol^{-1}$]

Autoesame 7D.1B Innalzando la temperatura da 18 °C a 30 °C, la velocità di una reazione aumenta da 3,00 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ a 4,35 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Qual è l'energia di attivazione della reazione?

Esercizi correlati 7D.3, 7D.4

Si dice che le reazioni che producono una retta diagrammando $\ln k_v$ in funzione di $1/T$ manifestano un **comportamento di Arrhenius**. Una vasta gamma di reazioni manifesta tale comportamento. Perfino le lucciole lampeggiano più velocemente nelle notti calde che nelle notti fredde, e la loro frequenza di lampeggiamento è di tipo Arrhenius entro un piccolo intervallo di temperatu-

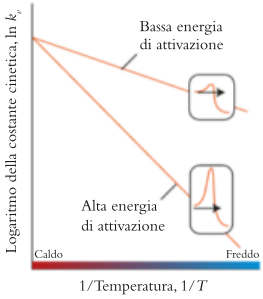


Figura 7D.3 Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura per due reazioni con diversa energia di attivazione. Quanto più l'energia di attivazione è elevata, tanto più la costante cinetica dipende dalla temperatura. I piccoli riquadri mostrano le barriere di attivazione delle due reazioni.

Tabella 7D.1

Parametri di Arrhenius

Reazione	A	$E_a/(\text{kJ·mol}^{-1})$
Primo ordine, fase gassosa		
ciclopropano $\longrightarrow$ propene	$1{,}6 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}$	272
$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	$4{,}0 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}$	160
$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3$	$2{,}5 \times 10^{17}\ \text{s}^{-1}$	384
$N_2O \longrightarrow N_2 + O$	$8{,}0 \times 10^{11}\ \text{s}^{-1}$	250
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4{,}0 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}$	103
Secondo ordine, fase gassosa		
$O + N_2 \longrightarrow NO + N$	$1 \times 10^{11}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	315
$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$8 \times 10^{10}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	42
$2\ CH_3 \longrightarrow C_2H_6$	$2 \times 10^{10}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	0
Secondo ordine, soluzione acquosa		
$C_2H_5Br + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Br^-$	$4{,}3 \times 10^{11}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	90
$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$	$1{,}5 \times 10^{10}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	38
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	$1{,}5 \times 10^{15}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$	108

ra. Si può concludere che le reazioni biochimiche responsabili di questo fenomeno hanno costanti cinetiche che aumentano all'aumentare della temperatura secondo l'Equazione. 1. Alcuni parametri di Arrhenius sono riportati nella Tabella 7D.1.

Poiché la pendenza del grafico di Arrhenius è proporzionale a E_a, ne consegue che *quanto maggiore è l'energia di attivazione, tanto più la costante cinetica dipende dalla temperatura*. Le reazioni a bassa energia di attivazione (circa 10 kJ·mol^{-1}, con curve di Arrhenius non troppo ripide) mostrano velocità che aumentano di poco con la temperatura. Le reazioni con energia di attivazione elevata (oltre 60 kJ·mol^{-1} approssimativamente, con curve di Arrhenius ripide) hanno velocità che dipendono fortemente dalla temperatura (**Figura 7D.3**).

Conoscendo il valore della costante cinetica a una certa temperatura, si può calcolare il valore relativo a una temperatura diversa usando l'equazione di Arrhenius.

COME SI FA?

Le equazioni di Arrhenius relative a due temperature T_1 e T_2, a cui corrispondono rispettivamente le costanti cinetiche k_{v1} e k_{v2}, sono:

$$\text{alla temperatura } T_1\text{: } \ln k_{v1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\text{alla temperatura } T_2\text{: } \ln k_{v2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Eliminiamo ln A sottraendo la prima equazione dalla seconda:

$$\overbrace{\ln k_{v2} - \ln k_{v1}}^{\ln(k_{v2}/k_{v1})} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

L'espressione suddetta può essere facilmente riordinata in

$$\ln \frac{k_{v2}}{k_{v1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (2)$$

Questa espressione può essere interpretata in due modi:

- Quando $T_2 > T_1$, il membro destro è positivo per cui $\ln(k_{v2}/k_{v1})$ è positivo, il che significa $k_{v2} > k_{v1}$. In altri termini, la costante cinetica aumenta all'aumentare della temperatura.
- Per valori specifici di T_1 e T_2, quanto maggiore è E_a tanto maggiore è $\ln(k_{v2}/k_{v1})$; quindi, le reazioni con un'energia di attivazione elevata presentano un aumento maggiore della costante cinetica all'aumentare della temperatura.

ESEMPIO 7D.2 **L'impiego dell'energia di attivazione per prevedere la costante cinetica**

L'idrolisi del saccarosio fa parte del processo digestivo. Per sapere in quale misura la velocità dipende dalla temperatura corporea, decidete di calcolare la costante cinetica relativa all'idrolisi del saccarosio a 35,0 °C, sapendo che a 37,0 °C (temperatura corporea ordinaria) $k_v = 1{,}0\ \text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$ e che l'energia di attivazione della reazione è 108 kJ·mol^{-1}.

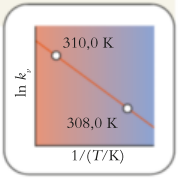
PREVISIONE A una temperatura inferiore ci aspettiamo una velocità più bassa.

STRATEGIA Applichiamo l'Equazione 2 con $T_1 = 310{,}0$ K e $T_2 = 308{,}0$ K, esprimendo R in kilojoule per kelvin per mole in modo da semplificare tutte le unità di misura.

RISOLUZIONE

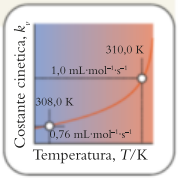
Da $\ln(k_{v2}/k_{v1}) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$,

$$\ln\frac{k_{v2}}{k_{v1}} = \frac{108\ \text{kJ·mol}^{-1}}{8{,}3145 \times 10^{-3}\ \text{kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{310{,}0\ \text{K}} - \frac{1}{308{,}0\ \text{K}}\right)$$
$$= -0{,}27\ldots$$



Da $x = e^{\ln x}$,

$$\frac{k_{v2}}{k_{v1}} = e^{-0{,}27\ldots}$$



Infine, poiché $k_v = 1{,}0\ \text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$,

$$k_{v2} = (1{,}0\ \text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}) \times e^{-0{,}27\ldots} = 7{,}6\ \text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1} \text{ a } 35\ ^\circ\text{C}.$$

CONCLUSIONE Come previsto, a temperature inferiori la costante cinetica è più piccola. Il fatto che l'energia di attivazione sia elevata indica che la velocità di reazione è molto sensibile alla temperatura.

Autoesame 7D.2A La costante cinetica relativa alla reazione del secondo ordine tra CH_3CH_2Br e OH^- in acqua è 0,28 $\text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$ a 35,0 °C. Quale sarà il suo valore a 50,0 °C? Per i dati si consulti la Tabella 7D.1.

[*Risposta*: 1,4 $\text{mL·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$]

Autoesame 7D.2B La costante cinetica relativa all'isomerizzazione di primo ordine del ciclopropano (C_3H_6) a propene ($CH_3CH{=}CH_2$) è $6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ a 500 °C. Qual è il suo valore a 300 °C? Per i dati si consulti la Tabella 7D.1.

Esercizi collegati 7D.5, 7D.6

Per determinare i parametri di Arrhenius di una reazione si utilizza il grafico di Arrhenius di ln k_v in funzione di 1/T; un'energia di attivazione elevata significa un'elevata sensibilità della costante cinetica alle variazioni di temperatura.

7D.2 La teoria degli urti

Siamo ora in grado di costruire un modello per spiegare la modalità di svolgimento delle reazioni chimiche a livello molecolare. Il modello deve tenere conto della dipendenza della costante cinetica dalla temperatura, come espresso dall'equazione di Arrhenius, e possibilmente rivelare il significato dei parametri di Arrhenius A ed E_a. Le reazioni in fase gassosa sono concettualmente più semplici di quelle in soluzione, per cui cominceremo da esse.

Innanzitutto supponiamo che la reazione possa avvenire solo se le molecole di reagente si incontrano. Nei gas l'incontro tra due molecole è un urto (o *collisione*), per cui questo modello è detto **teoria degli urti**. In tale modello, le molecole si comportano come palle da biliardo difettose: se si urtano a bassa velocità rimbalzano, ma se l'urto è più energico vanno in pezzi. Allo stesso modo, se due molecole si urtano con un'energia inferiore a un determinato valo-

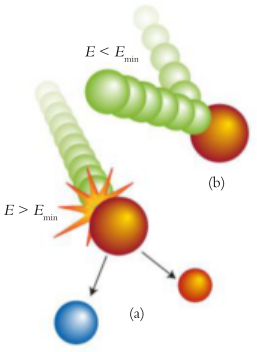


Figura 7D.4 (a) Secondo la teoria degli urti, una reazione chimica può avvenire solo se due molecole si urtano con un'energia cinetica maggiore o uguale a un valore minimo E_{min} (che più avanti identificheremo con l'energia di attivazione). (b) In caso contrario le molecole rimbalzano e tornano indietro.

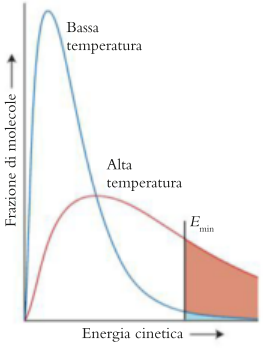


Figura 7D.5 La frazione di molecole che si urtano con un'energia cinetica maggiore o uguale a un certo valore minimo E_{min} (che più avanti identificheremo come l'energia di attivazione E_a), è data dalle aree ombreggiate sottese da ciascuna curva. Tale frazione aumenta rapidamente all'aumentare della temperatura.

re di energia cinetica, rimbalzano e tornano indietro; se però l'energia d'urto è superiore a quel valore, i legami dei reagenti possono rompersi e se ne possono formare di nuovi dando origine ai prodotti (Figura 7D.4). L'energia cinetica minima indispensabile affinché avvenga la reazione viene indicata con E_{min}.

Per definire una teoria quantitativa basata su questo quadro qualitativo, occorre conoscere la frequenza d'urto delle molecole e la frazione degli urti con un'energia maggiore o uguale all'energia E_{min} richiesta per la reazione. La **frequenza d'urto** (cioè il numero di urti al secondo) tra le molecole A e B di un gas alla temperatura T può essere ricavata dal modello cinetico dei gas (Capitolo 3D):

$$\text{frequenza d'urto} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] \qquad (3)$$

dove N_A è la costante di Avogadro e σ (sigma) la **sezione d'urto**, cioè l'area che la molecola espone come bersaglio durante l'urto. Quanto maggiore è la sezione d'urto, tanto maggiore sarà la frequenza degli urti, in quanto le molecole grandi hanno maggiore probabilità di scontrarsi di quelle piccole.

La quantità $\bar{v}_{rel}$ è la **velocità media relativa**, cioè la velocità media alla quale le molecole si avvicinano tra loro in un gas. La velocità media relativa si calcola moltiplicando ogni possibile velocità per la frazione di molecole che possiedono quella velocità e poi sommando tutti i prodotti. Quando la temperatura è T e le masse molari sono M_A e M_B, la velocità media relativa risulta

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \qquad (4)$$

Quanto più elevata è la temperatura, tanto più elevata è la velocità media relativa delle molecole e, quindi, maggiore risulta la frequenza degli urti.

Anche se la velocità media relativa delle molecole (e quindi la frequenza d'urto) aumenta con la temperatura, l'Equazione 4 mostra che essa cresce solo con la radice quadrata della temperatura. Tale dipendenza è troppo debole per spiegare le osservazioni sperimentali. Se usassimo l'Equazione 4 per prevedere la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, concluderemmo che un aumento di temperatura di 10 °C a partire dalla temperatura ambiente (da 273 K a 283 K) fa aumentare la frequenza degli urti solo di 1,02 volte, mentre gli esperimenti dimostrano che molte velocità di reazione raddoppiano in questo intervallo. Quindi ci dev'essere un altro fattore che agisce sulla velocità.

Questo fattore è la frazione di molecole che si urtano con un'energia cinetica uguale o superiore a una certa energia minima, E_{min}, in quanto solo gli urti violenti possono provocare una reazione. Dato che l'energia cinetica è proporzionale al quadrato della velocità, tale frazione può essere ricavata dalla distribuzione di Maxwell delle velocità (Capitolo 3D). La Figura 7D.5 mostra il tipo di risultato che ci si può attendere. Per una determinata reazione, a bassa temperatura solo pochissime molecole hanno un'energia cinetica sufficiente per reagire, come indicato dall'area ombreggiata sottesa dalla curva in blu. Ad alta temperatura, la frazione di molecole in grado di reagire è molto più grande (area ombreggiata sotto la curva in rosso). Dobbiamo quindi introdurre questa frazione nelle nostre equazioni.

COME SI FA?

Per stabilire in che modo la frazione di molecole che si urtano con energia almeno uguale a ε_{min} incide sulla velocità di reazione occorre sapere che, alla temperatura T, la frazione di urti con un'energia maggiore o uguale a ε_{min} è data da $e^{-\varepsilon_{min}/kT}$, dove k è la costante di Boltzmann. Questo fattore viene normalmente espresso come $e^{-\varepsilon_{min}/kT}$, cioè in termini di energia molare $E_{min} = N_A \varepsilon_{min}$ e di costante dei gas $R = N_A k$. Tale risultato deriva da un'espressione nota come *distribuzione di Boltzmann*, che qui non ricaveremo. La velocità di reazione è data dal prodotto di tale fattore per la frequenza degli urti:

$$\text{Velocità di reazione} = \text{frequenza d'urto} \times \text{frazione con energia sufficiente}$$

$$= \overbrace{\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B]}^{\text{frequenza d'urto}} \times \overbrace{e^{-E_{min}/RT}}^{\text{frazione con energia} \geq E_{min}}$$

La legge cinetica di una reazione che dipende dagli urti tra A e B è: velocità = k_v[A][B], dove k_v è la costante cinetica. Perciò, l'espressione della costante di velocità è

$$k_v = \frac{\text{velocità di reazione}}{[\text{A}]\,[\text{B}]} = \frac{\sigma\bar{v}_{\text{rel}}N_{\text{A}}{}^2[\text{A}]\,[\text{B}] \times e^{-E_{\text{min}}/RT}}{[\text{A}]\,[\text{B}]} = \sigma\bar{v}_{\text{rel}}N_{\text{A}}{}^2e^{-E_{\text{min}}/RT}$$

Abbiamo dedotto che, secondo la teoria degli urti, la costante cinetica è

$$k_v = \sigma\bar{v}_{\text{rel}}N_{\text{A}}{}^2e^{-E_{\text{min}}/RT} \qquad (5)$$

Questa dipendenza di k_v dalla temperatura, di tipo esponenziale, è molto più intensa della debole dipendenza termica della frequenza d'urto in quanto tale. Confrontando l'Equazione 5 con l'Equazione 1b, si vede che il termine $\sigma\,\bar{v}_{\text{rel}}N_{\text{A}}^2$ corrisponde al fattore pre-esponenziale A, ed E_{min} all'energia di attivazione E_a. In altri termini:

- il fattore pre-esponenziale A è una misura della velocità con la quale le molecole si urtano;
- l'energia di attivazione E_a è l'energia cinetica (molare) minima necessaria affinché l'urto provochi una reazione.

A questo punto possiamo capire perché alcune reazioni termodinamicamente spontanee non avvengono a velocità apprezzabile: la loro energia di attivazione è così elevata che quasi nessun urto tra i reagenti provoca una reazione. Una miscela di idrogeno e ossigeno può sopravvivere inalterata per anni, nonostante le molecole si urtino tra loro miliardi di volte al secondo: l'energia di attivazione per la formazione dei radicali è molto elevata, per cui nessun radicale si forma fin quando una scintilla o una fiamma non giunge a contatto con la miscela.

La dipendenza della costante cinetica dalla temperatura, la sua sensibilità rispetto all'energia di attivazione e il fatto che la costante di equilibrio sia uguale al rapporto delle costanti cinetiche della reazione diretta e di quella inversa (Equazione 3 del Capitolo 7C, $K_c = k_v/k_v'$), nel loro insieme, forniscono una spiegazione cinetica della dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. Per visualizzare gli aspetti in gioco, bisogna introdurre un nuovo tipo di grafico detto **profilo di reazione**, usato per rappresentare i cambiamenti di energia che si verificano nel corso di una reazione (Figura 7D.6). Quindi, avendo a mente il grafico e ricordando che un'energia di attivazione elevata indica un'elevata sensibilità della costante cinetica alla temperatura, si possono fare le seguenti affermazioni.

- Se la reazione è endotermica nella direzione diretta, l'energia di attivazione della reazione diretta è maggiore di quella della reazione inversa.

Un'energia di attivazione più elevata per la reazione diretta implica che la costante cinetica della reazione diretta dipende maggiormente dalla temperatura rispetto a quella della reazione inversa. Pertanto, innalzando la temperatura, la costante cinetica della reazione diretta aumenta più della costante cinetica della reazione inversa. Di conseguenza, $K_c = k_v/k_v'$ aumenterà e sarà favorita la formazione dei prodotti.

- Se la reazione è esotermica nella direzione diretta, l'energia di attivazione della reazione diretta è minore di quella della reazione inversa.

In questo caso un'energia di attivazione più elevata implica che la costante cinetica della reazione diretta dipende meno dalla temperatura rispetto a quella della reazione inversa. Pertanto, innalzando la temperatura, la costante cinetica della reazione diretta aumenta meno della costante cinetica della reazione inversa. Di conseguenza, $K_c = k_v/k_v'$ diminuirà e la formazione dei prodotti sarà meno favorita. Entrambe le conclusioni sono in accordo con il principio di Le Châtelier (Capitolo 5J).

Abbiamo così definito un modello di reazione. Ora dobbiamo verificare che esso sia in accordo con i risultati sperimentali. Nel nostro caso, i risultati di esperimenti accurati mostrano che il modello di reazione basato sugli urti non è completo, perché la costante cinetica sperimentale risulta di solito minore di

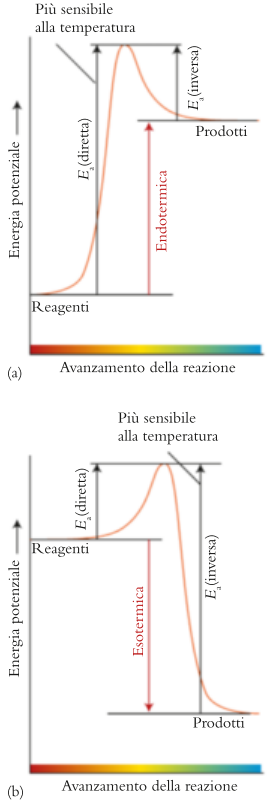


Figura 7D.6 (a) L'energia di attivazione di una reazione endotermica è maggiore nel processo diretto che in quello inverso, perciò la velocità della reazione diretta è più sensibile alla temperatura, e l'innalzamento della temperatura fa spostare l'equilibrio verso i prodotti. (b) Il contrario vale per una reazione esotermica, perché in tal caso la reazione inversa è più sensibile alla temperatura e all'aumentare della temperatura l'equilibrio si sposta verso i reagenti.

quella prevista dalla teoria degli urti. Possiamo perfezionare il modello considerando che la velocità di reazione è influenzata anche dall' *orientamento* relativo delle molecole durante la collisione. Per esempio, i risultati di esperimenti come quello descritto nella Scheda 7D.1 hanno dimostrato che nella reazione in fase gassosa tra atomi di cloro e molecole di HI, $HI + Cl \rightarrow HCl + I$, l'atomo di Cl reagisce con la molecola di HI solo se si avvicina da una direzione favorevole (Figura 7D.7). La dipendenza dall'orientamento relativo è chiamata **requisito sterico** della reazione. Per tenere conto di questo requisito introduciamo nell'Equazione 5 un fattore empirico P, detto appunto **fattore sterico**:

$$k_\nu = \overbrace{P}^{\text{requisito sterico}} \times \overbrace{\sigma \bar{v}_{\text{rel}} N_A^2}^{\text{fattore d'urto}} \times \overbrace{e^{-E_{\text{min}}/RT}}^{\text{requisito energetico}} \qquad (6)$$

La Tabella 7D.2 riporta alcuni valori di P, tutti minori di 1 perché il requisito sterico riduce la probabilità di reazione. Nel caso degli urti tra specie complesse, il requisito sterico può essere forte e P piccolissimo. In tal caso la velocità di reazione risulta molto bassa anche se le molecole si urtano a velocità elevata.

SCHEDA 7D.1 Come facciamo a sapere... che cosa succede durante l'urto tra le molecole?

Quando le molecole si urtano con sufficiente energia, i loro legami si rompono e se ne formano di nuovi; anche gli atomi si dispongono diversamente entrando a far parte di una nuova molecola. Esiste un modo per stabilire sperimentalmente che cosa avviene nel momento culminante di una reazione?

I raggi molecolari consentono di stabilire ciò che accade durante l'urto. Un raggio molecolare è un fascio di molecole che si muovono tutte nella stessa direzione e con la stessa velocità. Il raggio può essere diretto contro un campione di gas, oppure può intersecare il percorso di un altro raggio costituito da molecole del secondo reagente. Quando i due raggi si scontrano, le molecole possono reagire; in questo caso gli sperimentatori osservano la direzione in cui i prodotti emergono dall'urto e si servono di tecniche spettroscopiche per determinarne l'eccitazione rotazionale e vibrazionale.

Ripetendo gli esperimenti con molecole dotate di velocità diversa e di stato rotazionale o vibrazionale diverso, si può imparare molto sulla natura dell'urto. Per esempio, si è trovato che nella reazione tra un atomo di Cl e una molecola di HI la direzione di attacco migliore deve rientrare in un cono del semiangolo di 30° intorno all'atomo di H (vedi Figura 7D.7).

In un urto «adesivo» le molecole di reagente orbitano l'una intorno all'altra per uno o più giri; di conseguenza, le molecole di prodotto emergono in direzioni casuali, perché non «ricordano» più la loro direzione di provenienza. Tuttavia la rotazione richiede tempo (circa 1 ps) per cui, se la reazione termina prima di questo intervallo, le molecole prodotte emergono in una direzione ben precisa, che dipende da quella di collisione. Nell'urto tra K e I_2, per esempio, la maggior parte dei prodotti viene scagliata in avanti, e tale osservazione si accorda con il «meccanismo dell'arpione» proposto per la reazione (Figura 1). Secondo questo meccanismo un elettrone salta dall'atomo di K alla molecola di I_2 quando le due particelle sono ancora piuttosto lontane, dando origine a uno ione I_2^- e uno ione K^+. Lo ione K^+ risultante estrae uno degli atomi di I dallo ione negativo I_2^-. L'elettrone agisce come un arpione, trattenuto dalla fune dell'attrazione elettrostatica, e I_2 come una balena. Dato che l'«arpionamento» avviene a grande distanza e l'urto vero e proprio non avviene, i prodotti vengono scagliati approssimativamente nella stessa direzione in cui viaggiavano i reagenti.

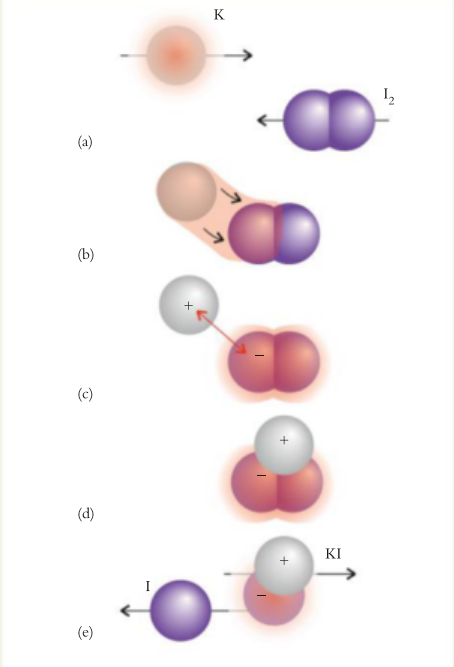


Figura 1 Meccanismo dell'arpione per la reazione tra potassio e iodio che produce ioduro di potassio. Mentre l'atomo di K si avvicina alla molecola di I_2 (a), un elettrone passa dall'atomo di K alla molecola di I_2 (b). La differenza di carica avvicina i due ioni (c, d) finché uno ione I^- si separa e rimane con lo ione K^+ (e).

La reazione tra l'atomo di K e la molecola di CH_3I si svolge con un meccanismo diverso. L'urto sfocia nella reazione solo se i due reagenti si avvicinano molto. Questa volta l'atomo di K colpisce di fatto un muro di mattoni, e il prodotto KI rimbalza indietro.

Tabella 7D.2
Il fattore sterico *P*

Reazione	*P*
$NOCl + NOCl \longrightarrow NO + NO + Cl_2$	0,16
$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO + O_2$	$5{,}0 \times 10^{-2}$
$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$2{,}5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	$1{,}7 \times 10^{-6}$

Riflessione Perché il meccanismo dell'arpione descritto nella Scheda 7D.1 comporta un valore di *P* maggiore di 1?

In base alla teoria degli urti, una reazione in fase gassosa avviene solo se le molecole dei reagenti si urtano con un'energia cinetica maggiore o uguale all'energia di attivazione e lo fanno secondo l'orientamento corretto.



Figura 7D.7 Quando due specie si urtano in fase gassosa, il loro orientamento relativo determina se avverrà o meno una reazione. Per esempio, nell'incontro tra un atomo di Cl e una molecola di HI, gli urti provocano una reazione solo se l'atomo di Cl si avvicina alla molecola di HI lungo una direzione compresa nel cono indicato in figura. Gli urti che avvengono secondo orientamenti diversi sono improduttivi, anche se la loro energia supera l'energia di attivazione.

7D.3 La teoria dello stato di transizione

La teoria degli urti si applica alle reazioni in fase gassosa, ma alcuni dei suoi concetti possono essere estesi alle reazioni in soluzione, dove le molecole non volano nello spazio fino a urtarsi, ma oscillano nel corpo del solvente e rimangono l'una vicino all'altra per tempi relativamente lunghi. La teoria più generale che tiene conto di tale comportamento, e che vale anche per le reazioni in fase gassosa, è detta **teoria dello stato di transizione** (nota anche come *teoria del complesso attivato*). Essa perfeziona la teoria degli urti suggerendo un modo per calcolare la costante cinetica anche quando i requisiti sterici sono significativi.

Nell'ambito di tale teoria si immagina che due molecole si avvicinino l'una all'altra distorcendosi nell'incontro. In fase gassosa, incontro e distorsione equivalgono all'«urto» della teoria degli urti illustrata precedentemente. In soluzione, le molecole di reagente si avvicinano seguendo un percorso a zigzag mentre vagano tra le molecole di solvente, e in alcuni casi la distorsione si verifica solo se le due molecole di reagente si incontrano ricevendo una spinta particolarmente forte dalle molecole di solvente circostanti (Figura 7D.8). In entrambi i casi, la collisione o la spinta non rompe immediatamente le molecole; l'incontro provoca invece la formazione di un **complesso attivato**, detto anche **stato di transizione**, cioè una particolare disposizione di atomi che può o andare avanti e reagire per formare i prodotti oppure rompersi e riformare i reagenti.

Nel complesso attivato i vecchi legami si stanno rompendo e i nuovi legami si stanno formando. Per esempio, nella reazione di trasferimento protonico tra l'acido debole HCN e l'acqua, si può immaginare che il complesso attivato sia costituito da una molecola di HCN con il suo atomo di idrogeno impegnato nella formazione di un legame a idrogeno con l'atomo di ossigeno di una molecola d'acqua e collocato a metà strada tra le due molecole. A questo punto l'atomo di idrogeno può riformare HCN oppure staccarsi sotto forma di H_3O^+.

Nell'ambito della teoria dello stato di transizione, l'energia di attivazione è una misura dell'energia del complesso attivato rispetto a quella dei reagenti. Il profilo di reazione della Figura 7D.9 mostra come varia l'energia della miscela di reazione man mano che i reagenti si incontrano, formano il complesso attivato e avanzano generando i prodotti. Un profilo di reazione mostra l'energia potenziale dei reagenti e dei prodotti, ossia l'energia che scaturisce dalla loro posizione relativa e non dalla velocità relativa. Consideriamo che cosa accade quando i reagenti si avvicinano tra loro a una determinata energia cinetica. Durante l'avvicinamento, risalendo il fianco sinistro della barriera, i reagenti perdono ener-

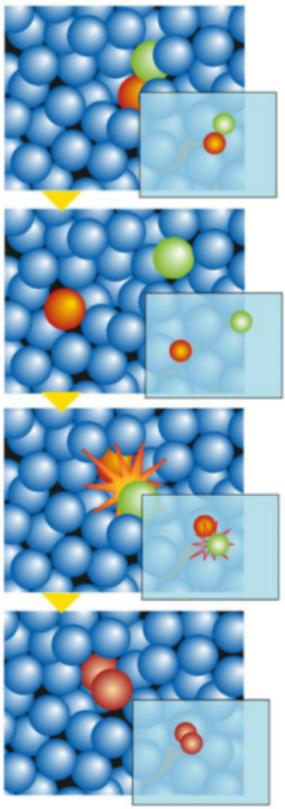


Figura 7D.8 La sequenza di immagini mostra cosa accade quando le molecole dei reagenti si incontrano in soluzione. Esse possono o allontanarsi oppure acquistare abbastanza energia dalle molecole di solvente per formare un complesso attivato, che poi può andare avanti formando i prodotti.

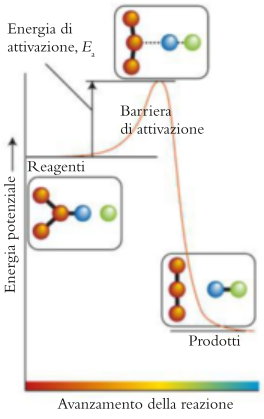


Figura 7D.9 Profilo di una reazione esotermica. Secondo la teoria dello stato di transizione, l'energia potenziale (cioè l'energia dovuta alla posizione) aumenta man mano che le molecole dei reagenti si avvicinano tra loro e raggiunge un massimo nel momento in cui danno vita al complesso attivato (o stato di transizione). Poi l'energia diminuisce mentre gli atomi si assestano nei rapporti di legame caratteristici dei prodotti, e questi ultimi si separano. Soltanto le molecole dotate di energia sufficiente possono superare la barriera e reagire per formare i prodotti.

gia cinetica mentre la loro energia potenziale aumenta a causa della repulsione dovuta all'avvicinamento e alla distorsione dei legami. Se i reagenti hanno un'energia cinetica iniziale inferiore a E_a, non possono raggiungere l'apice della barriera e «rotolano» all'indietro, allontanandosi nuovamente. Se la loro energia cinetica è maggiore o uguale a E_a, possono costituire il complesso attivato superando la cresta e scivolando dall'altra parte, dove si separano sotto forma di prodotti.

La **superficie di energia potenziale** è un grafico tridimensionale che permette di visualizzare le variazioni di energia che accompagnano una reazione in funzione della posizione degli atomi. In questo grafico, l'asse z misura l'energia potenziale totale dei reagenti e dei prodotti, gli assi x e y le distanze interatomiche. Per esempio, il diagramma della **Figura 7D.10** mostra le variazioni di energia potenziale che avvengono durante l'attacco di un atomo di bromo a una molecola di idrogeno e durante il processo inverso (attacco di un atomo di idrogeno a una molecola di HBr):

$$H_2 + Br\cdot \rightleftharpoons HBr + H\cdot$$

Le zone a bassa energia corrispondenti ai reagenti e ai prodotti sono separate da una barriera che l'energia cinetica delle molecole in avvicinamento deve superare. Sulla barriera ci sono molti percorsi, ognuno caratterizzato da un suo profilo di energia potenziale. Il percorso effettivo dell'incontro dipende dall'energia totale delle particelle, ma per capire il processo di reazione basta esaminare semplicemente le variazioni di energia potenziale. Per esempio, supponiamo che il legame H—H rimanga della stessa lunghezza mentre l'atomo di Br si avvicina ad H. Ciò porterebbe il sistema nel punto A, uno stato a energia potenziale altissima. Di fatto, a temperature ordinarie le specie che si urtano non hanno un'energia cinetica sufficiente a raggiungere questo punto; esse seguono quindi il percorso con la minima energia potenziale. Il percorso di minima energia potenziale è quello che si svolge lungo il fondovalle, supera il «punto di sella» in cima al passo e ridiscende a fondovalle sull'altro lato del passo. È disponibile soltanto il percorso a energia minima: il legame H—H si deve allungare mentre inizia a formarsi il legame H—Br.

Come nella teoria degli urti, la velocità di reazione dipende dalla velocità con la quale i reagenti salgono in cima alla barriera e formano il complesso attivato. L'espressione risultante della costante cinetica è molto simile a quella fornita dall'Equazione 3, per cui anche questa teoria di ordine più generale spiega la forma dell'equazione di Arrhenius e la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

Nella teoria dello stato di transizione, la reazione avviene solo se due molecole acquistano abbastanza energia da formare il complesso attivato (o stato di transizione) e scavalcare la barriera energetica. L'energia necessaria può essere fornita dal solvente circostante.

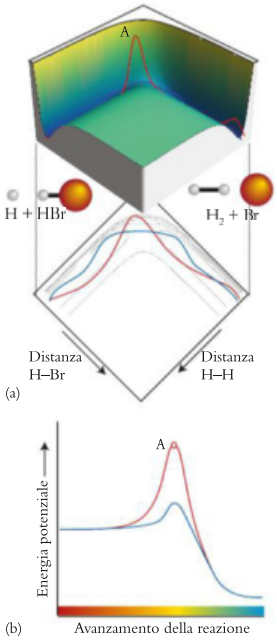


Figura 7D.10 (a) Contorni della superficie di energia potenziale per la reazione tra una molecola di idrogeno e un atomo di bromo (a destra). Il percorso di minima energia potenziale (in blu) risale una valle, raggiunge il passo (il punto di sella) e ridiscende lungo l'altra valle verso i prodotti (a sinistra). Il percorso in rosso porterebbe gli atomi nel punto A, a un'energia potenziale altissima. (b) Profili di reazione per il cammino ad alta energia (in rosso) e il cammino ad energia minima (in blu).

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura viene descritta empiricamente dall'equazione di Arrhenius. Avete anche visto che i modelli delle reazioni in fase gassosa possono essere usati per dedurre la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura; inoltre, introducendo un fattore sterico empirico, essi riescono a predire le costanti cinetiche. Avete poi appreso che la teoria dello stato di transizione estende i concetti della teoria degli urti, riuscendo a spiegare il motivo per cui le reazioni in soluzione e le costanti di equilibrio dipendono dalla temperatura.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare l'energia di attivazione usando la relazione determinata sperimentalmente tra costante cinetica e temperatura (Esempio 7D.1).
- ☐ **2.** Predire la costante cinetica di una reazione a una nuova temperatura conoscendo l'energia di attivazione e la costante cinetica a una certa temperatura (Esempio 7D.2).
- ☐ **3.** Discutere i parametri di Arrhenius A ed E_a in termini di modelli di reazione (Paragrafi 7D.2 e 7D.3).

CAPITOLO 7D Esercizi

7D.1 A 1000 K la costante cinetica della reazione di primo ordine $2\ N_2O(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$ è 0,76 s^{-1}, mentre a 1030 K è 0,87 s^{-1}. Calcolate l'energia di attivazione della reazione.

7D.2 A 575 K la costante cinetica della reazione di secondo ordine $2\ HI(g) \rightarrow I_2(g) + H_2(g)$ è $2{,}4 \times 10^{-6}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, mentre a 630 K è $6{,}0 \times 10^{-5}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Calcolate l'energia di attivazione della reazione.

7D.3 (a) Usando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo costruite un grafico di Arrhenius con i dati riportati di seguito, relativi alla conversione del ciclopropano in propene, e calcolate l'energia di attivazione della reazione. (b) Qual è il valore della costante cinetica a 600 °C?

T/K	750	800	850	900
k_v (s^{-1})	$1{,}8 \times 10^{-4}$	$2{,}7 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-2}$	0,26

7D.4 (a) Utilizzando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo costruite un grafico di Arrhenius con i dati riportati nel seguito, relativi alla decomposizione dello iodoetano in etene e ioduro di idrogeno, $C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$, e determinate l'energia di attivazione della reazione. (b) Qual è il valore della costante cinetica a 400°C?

T/K	660	680	720	760
k_v (s^{-1})	$7{,}2 \times 10^{-4}$	$2{,}2 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$	0,11

7D.5 A 25 °C la costante cinetica della reazione tra CO_2 e OH^- in soluzione acquosa per dare lo ione HCO_3^- è $1{,}5 \times 10^{10}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Determinate la costante cinetica alla temperatura corporea (37 °C), sapendo che l'energia di attivazione della reazione è 38 $kJ \cdot mol^{-1}$.

7D.6 A 700 °C l'etano (C_2H_6) si dissocia in radicali metilici con costante cinetica $k_v = 5{,}5 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Determinate la costante cinetica a 870 °C, sapendo che l'energia di attivazione della reazione ammonta a 384 $kJ \cdot mol^{-1}$.

7D.7 Nel caso della reazione monostadio reversibile $A + A \rightleftharpoons B + C$, la costante cinetica della reazione diretta relativa alla formazione di B è 265 $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, mentre la costante cinetica della reazione inversa è pari a 392 $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. L'energia di attivazione della reazione diretta è 39,7 $kJ \cdot mol^{-1}$, quella della reazione inversa 25,4 $kJ \cdot mol^{-1}$. (a) Qual è la costante di equilibrio della reazione? (b) La reazione è esotermica o endotermica? (c) Quale effetto avrà l'innalzamento della temperatura sulle costanti cinetiche e sulla costante di equilibrio?

7D.8 In rapporto alla reazione monostadio reversibile $A + B \rightleftharpoons C + D$ la costante cinetica diretta è pari a 52,4 $L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ e quella inversa 32,1 $L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$. L'energia di attivazione è risultata 35,2 $kJ \cdot mol^{-1}$ per la reazione diretta e 44,0 $kJ \cdot mol^{-1}$ per quella inversa. (a) Qual è la costante di equilibrio della reazione? (b) La reazione è esotermica o endotermica? (c) Quale effetto avrà l'innalzamento della temperatura sulle costanti cinetiche e sulla costante di equilibrio?

CAPITOLO 7E
La catalisi

Che cosa succede quando gli atomi cambiano partner?

Come si può aumentare la velocità?

Capitolo 7D I modelli di reazione → **Capitolo 7E** La catalisi

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Quasi tutta l'industria chimica dipende dall'esistenza e dallo sviluppo dei catalizzatori. Senza di essi sarebbe quasi impossibile produrre fertilizzanti per gli alimenti e polimeri per gli oggetti di uso quotidiano su vasta scala e a costi ridotti.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo aver capito le leggi cinetiche (Capitolo 7A), i meccanismi di reazione (Capitolo 7C) e il concetto di energia di attivazione (Capitolo 7D).

Gli ideogrammi cinesi usati per indicare un catalizzatore possono essere tradotti come «agenzia matrimoniale», che rende bene l'idea.

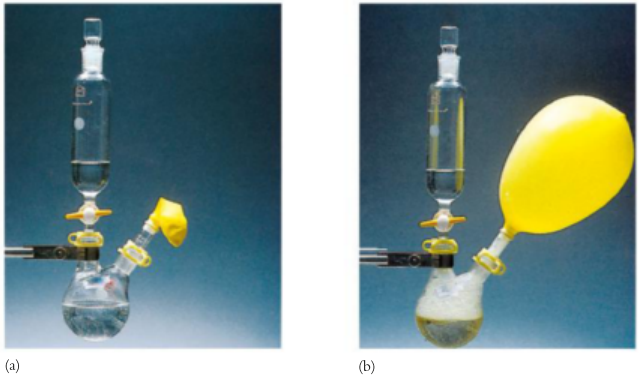
Abbiamo visto che la velocità di molte reazioni aumenta al crescere della concentrazione dei reagenti o della temperatura (Capitoli 7A e 7D). Un altro modo per accelerare una reazione consiste nell'utilizzare un **catalizzatore**, cioè una sostanza che aumenta la velocità di reazione senza essere consumata nella reazione (Figura 7E.1). Il nome deriva dalle parole greche che significano «rompere unendo». In molti casi basta una minuscola quantità di catalizzatore, in quanto esso non si consuma ma torna ad agire più volte. È per questo motivo che piccoli quantitativi di clorofluorocarburi sortiscono effetti devastanti sulla fascia di ozono della stratosfera: essi si rompono in radicali che catalizzano la distruzione dell'ozono (Scheda 7E.1).

7E.1 Come funzionano i catalizzatori

Un catalizzatore accelera la reazione fornendo un percorso alternativo, cioè un meccanismo di reazione diverso caratterizzato da un'energia di attivazione minore di quella del percorso originario (Figura 7E.2). A parità di temperatura, un maggior numero di molecole di reagente è capace di superare la barriera più bassa lungo il percorso catalitico e di convertirsi in prodotti rispetto a quanto accade in assenza di un catalizzatore. Esso accelera la reazione ma non ha alcun effetto sulla posizione dell'equilibrio, perché accelera in ugual misura sia la reazione diretta sia quella inversa, per cui la costante di equilibrio rimane invariata.

Un **catalizzatore omogeneo** agisce nella stessa fase in cui sono presenti i reagenti. Se i reagenti sono gassosi, anche il catalizzatore omogeneo è un gas. Se i reagenti sono liquidi, il catalizzatore omogeneo sarà sciolto in soluzione. Il bromo disciolto è un catalizzatore omogeneo in fase liquida per la decomposizione del perossido di idrogeno in soluzione acquosa:

$$2\,H_2O_2(aq) \xrightarrow{Br_2} 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$



(a) (b)

Figura 7E.1 Una minuscola quantità di catalizzatore, in questo caso ioduro di potassio in soluzione acquosa, può accelerare la decomposizione del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno. Il palloncino si gonfia molto lentamente in assenza di catalizzatore (a), ma rapidamente in presenza di catalizzatore (b). (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

SCHEDA 7E.1 Che cosa ha a che fare questo con… l'ambiente

La protezione dello strato di ozono • L'energia proveniente dal Sole che bombarda il nostro pianeta nell'arco di un anno sarebbe sufficiente a distruggere ogni forma di vita; soltanto l'ozono presente nella stratosfera ci protegge da una simile strage. L'ozono, però, è minacciato a sua volta dalle attività umane. I prodotti chimici usati come propellenti e come refrigeranti, per esempio i clorofluorocarburi (CFC), e gli ossidi di azoto degli scarichi dei motori a scoppio sono oggi fondatamente accusati di creare «buchi» nello strato di ozono che protegge la Terra, soprattutto nella regione antartica (Figura 1). Agendo da catalizzatori, essi possono causare ampi mutamenti in vaste regioni della stratosfera anche se presenti in piccole quantità.

Nella stratosfera l'ozono si forma in due tempi. Dapprima le molecole di O_2 o di altri composti ossigenati si dissociano nei propri atomi a opera della luce solare, in un processo detto *fotodissociazione*:

$$O_2 \xrightarrow{\text{luce solare, } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O$$

Poi gli atomi di O, che sono radicali reattivi dotati di due elettroni spaiati, reagiscono con le molecole di O_2, più abbondanti, formando ozono. Le molecole di ozono emergono in uno stato energetico talmente eccitato che si romperebbero subito sotto l'effetto dei violenti moti vibrazionali se non venissero prima urtate da una molecola come O_2 o N_2. Tale molecola, che indichiamo con M, asporta una parte dell'energia:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3^{\star}$$
$$O_3^{\star} + M \longrightarrow O_3 + M$$

dove * indica uno stato ad alta energia. La reazione netta, ottenuta sommando le due reazioni elementari (dopo averle moltiplicate per 2) e la reazione presentata precedentemente, è $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$. L'ozono viene in parte decomposto dalla radiazione ultravioletta:

$$O_3 \xrightarrow{\text{UV, } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O_2$$

ma l'atomo di ossigeno prodotto in questo passaggio può reagire con le molecole di ossigeno generando altro ozono, per cui la concentrazione di ozono nella stratosfera rimane pressoché costante, pur con variazioni stagionali. Dato che la decomposizione dell'ozono assorbe la radiazione ultravioletta, questo gas contribuisce a schermare la Terra dai danni causati dalla radiazione.

L'allarme relativo alla possibilità che i prodotti chimici *antropogeni* (generati dall'uomo) possano danneggiare l'ozono della stratosfera cominciò a diffondersi tra il 1970 e il 1971, quando Paul Crutzen determinò sperimentalmente che NO e NO_2 catalizzano la distruzione dell'ozono. Gli ossidi di azoto si formano nella troposfera per cause naturali, come i fulmini, o per cause antropiche quali i processi di combustione nei motori delle automobili e degli aerei; tuttavia, solo N_2O è sufficientemente inerte da raggiungere inalterato la stratosfera, dove viene convertito in NO_2.

Nel 1974 Mario Molina e Sherwood Rowland si basarono sulla ricerca di Crutzen e su altri dati per delineare un modello della stratosfera capace di spiegare in che modo i clorofluorocarburi danneggiano lo strato di ozono[1]. Nel 1985 i livelli di ozono sull'Antartide risultarono effettivamente in diminuzione, cadendo ai valori più bassi mai osservati; intorno al 2000 il buco aveva raggiunto il Cile. Notoriamente, queste perdite hanno un'estensione di carattere globale e possono contribuire al riscaldamento termico dell'emisfero meridionale.

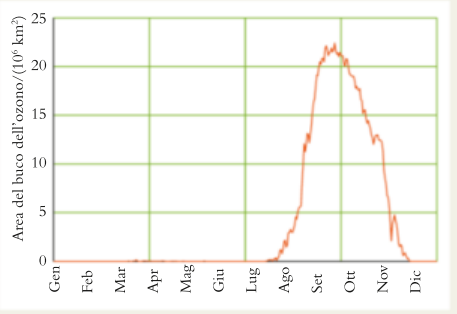


Figura 1 Variazione stagionale dell'area media del buco dell'ozono sull'Antartide nel 2014.

Susan Solomon e James Anderson hanno poi dimostrato che nelle condizioni dello strato di ozono i CFC producono atomi di cloro e ossido di cloro, e hanno identificato i CFC emessi dagli oggetti di uso quotidiano, quali le bombolette di lacca per capelli, i frigoriferi e i condizionatori d'aria, come i principali responsabili della distruzione di ozono nella stratosfera. Le molecole dei CFC sono sufficientemente inerti da sopravvivere nella troposfera all'attacco dei radicali ossidrilici, ·OH, e quindi (come N_2O) raggiungono la stratosfera, dove ricevono dal Sole le radiazioni ultraviolette. Sotto l'effetto di queste ultime si dissociano con facilità generando atomi di cloro, che distruggono l'ozono con vari meccanismi, uno dei quali è

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$
$$ClO\cdot + \cdot O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

Gli atomi di O vengono prodotti quando la luce ultravioletta decompone l'ozono, come abbiamo detto in precedenza. Occorre notare che la reazione netta, $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$, non coinvolge il cloro. Gli atomi di questo elemento agiscono da catalizzatori che vengono continuamente rigenerati, per cui possono arrecare grandi danni anche in quantità piccolissime.

La maggior parte delle nazioni ha sottoscritto il Protocollo di Montreal nel 1987 e gli emendamenti aggiuntivi nel 1992, che imponevano di bandire entro il 1996 i pericolosi CFC. La concentrazione di ozono nella stratosfera viene misurata da uno spettroscopio della NASA preposto alla mappatura dell'ozono totale (*Total Ozone Mapping Spectrometer*, TOMS, Figura 2). I dati TOMS dimostrano che i livelli dei composti che depauperano lo strato di ozono inizialmente sono diminuiti e il buco di ozono si è ristretto, ma nel 2008 la tendenza si è invertita e il buco è tornato ad allargarsi. Si ritiene che, se il Protocollo di Montreal continuerà a essere osservato, e non si verificheranno eruzioni vulcaniche di grande rilievo (le polveri emesse accelerano la distruzione dell'ozono), i livelli di ozono nella stratosfera dovrebbero tornare ai valori di protezione.

Esercizi correlati: 7.29–7.31

1. Crutzen, Molina e Rowland ricevettero nel 1995 il premio Nobel per la chimica «per le loro ricerche sulla chimica dell'atmosfera, riguardanti in particolare la formazione e la decomposizione dell'ozono».

(*segue*)

SCHEDA 7E.1 (*continua*)

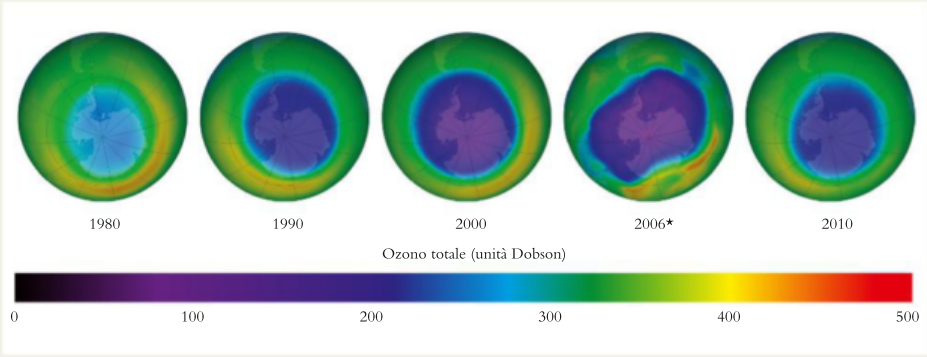


Figura 2 Concentrazione stratosferica media di ozono sopra il Polo Nord nel mese di settembre dal 1980 al 2010. La concentrazione normale di ozono alle latitudini temperate è di circa 350 UD (in verde). (1 unità dobson, 1 UD, corrisponde allo strato di ozono che a 0 °C e 1 atm avrebbe lo spessore di 10 mm, quindi 350 UD corrispondono a uno strato dello spessore di 3,50 mm). Il buco di ozono più grande mai osservato è stato registrato il 24 settembre 2006 (per ulteriori mappe, vedi http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/) (NASA).

Ulteriori letture

C. Baird e M. Cann, «Stratospheric chemistry: the ozone layer» e «The ozone holes», *Environmental Chemistry*, 5ª ed. (New York, W. H. Freeman and Company, 2012).
F. S. Roland, «Stratospheric ozone depletion», *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, vol. 361, 2006, pp. 769–790.
J. Shanklin, «Reflections on the ozone hole», *Nature*, vol. 465, 2010, pp. 34–35.

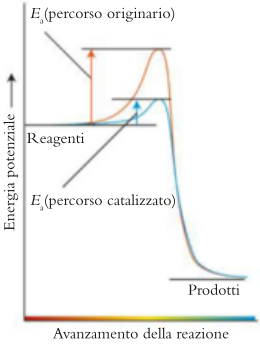


Figura 7E.2 Il catalizzatore mette a disposizione un nuovo percorso di reazione con una minore energia di attivazione, consentendo perciò a un maggior numero di molecole di reagente di superare la barriera e formare i prodotti. Anche la reazione inversa viene accelerata, per cui la posizione dell'equilibrio rimane invariata.

In assenza di bromo o di altri catalizzatori, è possibile conservare a lungo una soluzione di perossido di idrogeno a temperatura ambiente; non appena si aggiunge una goccia di bromo, però, si sviluppano bolle di ossigeno. Si pensa che il ruolo del bromo in questa reazione consista nella sua riduzione a Br^-, seguita dalla riossidazione a Br_2. Le equazioni complessive (non quelle elementari, che sono numerose per ogni caso e non sono descritte qui) sono:

$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,Br^-(aq) + 2\,H^+(aq) + O_2(g)$$
$$2\,Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + \longrightarrow H^+(aq) \rightarrow Br_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Sommando i due stadi consecutivi, si elidono sia il catalizzatore (Br_2) sia l'intermedio (Br^-), lasciando come equazione complessiva $2\,H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$. Perciò, pur avendo preso parte alla reazione, le molecole di Br_2 non sono state consumate e possono agire di nuovo indefinitamente.

Anche se il catalizzatore non figura nell'equazione bilanciata della reazione, la concentrazione di un catalizzatore omogeneo compare nella legge cinetica. Per esempio, la reazione tra lo ione triioduro e lo ione azide è lentissima, a meno che non sia presente un catalizzatore come il solfuro di carbonio:

$$I_3^-(aq) + 2\,N_3^-(aq) \xrightarrow{CS_2} 3\,I^-(aq) + 3\,N_2(g)$$

Lo stadio cineticamente determinante di questa reazione è il primo, in cui si forma un intermedio reattivo:

$$CS_2 + N_3^- \longrightarrow S_2CN_3^- \qquad \text{(lento)}$$

L'intermedio reagisce poi velocemente con lo ione triioduro in una serie di reazioni elementari veloci riassumibili così:

$$2\,S_2CN_3^- + I_3^- \longrightarrow 2\,CS_2 + 3\,N_2 + 3\,I^- \qquad \text{(veloce)}$$

La legge cinetica ricavabile da tale meccanismo è uguale a quella sperimentale: velocità di consumo di $I_3^- = k_v[CS_2][N_3^-]$

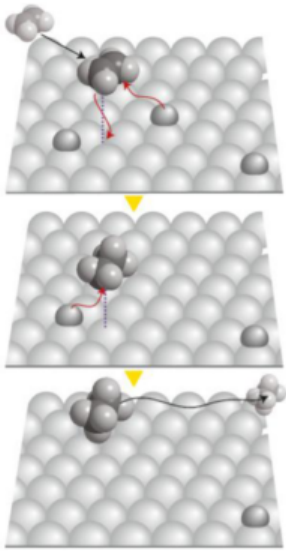


Figura 7E.3 Reazione tra etene ($CH_2{=}CH_2$) e idrogeno sulla superficie di un catalizzatore metallico. Il catalizzatore ha già adsorbito alcune molecole di idrogeno le quali, dopo avere aderito alla superficie, si dissociano e rimangono legate al metallo sotto forma di atomi di idrogeno. La molecola di etene si avvicina e aderisce alla superficie metallica, poi incontra un atomo di idrogeno e forma un legame. A questo punto il radicale $\cdot CH_2CH_3$ rimane legato alla superficie tramite uno dei suoi atomi di carbonio, fino a quando non incontra un secondo atomo di idrogeno; a quel punto si forma l'etano che si stacca dalla superficie.

Notate che la legge cinetica è di primo ordine rispetto al catalizzatore (il solfuro di carbonio) ma di ordine zero rispetto allo ione triioduro.

Un **catalizzatore eterogeneo** si trova in una fase diversa da quella dei reagenti. I catalizzatori eterogenei più comuni sono costituiti da solidi finemente suddivisi oppure porosi, usati in reazioni in fase gassosa o liquida. Essendo finemente suddivisi o porosi, essi forniscono un'ampia area superficiale per le reazioni elementari che costituiscono il percorso catalitico. Ne sono un esempio il catalizzatore a base di ferro utilizzato nel processo Haber per la produzione dell'ammoniaca (Capitolo 5J) e il nichel finemente suddiviso che si adopera nel processo di idrogenazione dell'etene:

$$H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{Ni} H_3C{-}CH_3(g)$$

Il reagente viene adsorbito alla superficie del catalizzatore. L'adsorbimento indebolisce i legami facilitandone la rottura, cosicché la reazione può procedere più velocemente (**Figura 7E.3**).

ESEMPIO 7E.1 **Determinazione dell'effetto di un catalizzatore sulla velocità di reazione**

Lavorate in una fabbrica di prodotti per la pulizia e state studiando l'uso del perossido di idrogeno (H_2O_2) come agente antimacchia nel detergente da bucato. L'acqua disponibile nella regione del test di mercato contiene però un ossido di ferro e voi volete sapere se questo interferirà con l'uso del perossido di idrogeno. L'energia di attivazione per la decomposizione del perossido di idrogeno è 75,3 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. In presenza di un ossido di ferro come catalizzatore l'energia di attivazione trovata era 32,8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Di quale fattore aumenta la velocità di decomposizione a 25 °C in presenza di catalizzatore a parità degli altri fattori?

ANTICIPAZIONE Poiché l'energia di attivazione di una reazione catalizzata è molto più bassa, ci aspettiamo un grande aumento della velocità di decomposizione.

STRATEGIA La costante cinetica è legata all'energia di attivazione mediante l'Equazione 1b del Capitolo 7D ($k_v = Ae^{-E_a/RT}$). Scriviamo quindi un'espressione per il rapporto delle costanti di velocità alle due temperature, k_{v2}/k_{v1}, e risolviamo l'espressione per k_{v2} in funzione di k_{v1}.

Quali ipotesi dovete fare Ipotizziamo che il fattore pre-esponenziale per la decomposizione sia lo stesso in presenza e in assenza di catalizzatore.

RISOLUZIONE

Dall'Equazione 1b del Capitolo 7D, $k_v = Ae^{-E_a/RT}$, ricaviamo il rapporto tra le costanti di velocità:

$$\frac{k_{v2}}{k_{v1}} = \frac{Ae^{-E_{a2}/RT}}{Ae^{-E_{a1}/RT}} \quad \frac{e^x}{e^y} = e^{x-y} \quad e^{-(E_{a2}-E_{a1})/RT}$$

Poi, dato che

$$\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT} = \frac{(32{,}8 - 75{,}3) \times \overbrace{10^3}^{\text{kJ}}\ \text{J}{\cdot}\text{mol}^{-1}}{(8{,}3145\ \text{J}{\cdot}\text{K}^{-1}{\cdot}\text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})} = -17{,}15\ldots$$

Il rapporto tra le costanti di velocità è

$$\frac{k_{v2}}{k_{v1}} = e^{-(-17{,}15\ldots)} = e^{17{,}15\ldots} = 2{,}8 \times 10^7$$

Ora esprimiamo k_{v2} in funzione di k_{v1}:

$$k_{v2} = 2{,}8 \times 10^7 \, k_{v1}$$

CONCLUSIONE Come previsto, in presenza di un catalizzatore la costante cinetica per la decomposizione del perossido di idrogeno è molto maggiore, di un fattore di circa 30 milioni.

Autoesame 7E.1A La velocità di una reazione aumenta di un fattore 1000 in presenza di un catalizzatore a 25 °C. L'energia di attivazione del percorso di reazione originario è 98 kJ·mol^{-1}. Qual è l'energia di attivazione del nuovo percorso, a parità di altri fattori? Nella pratica, il nuovo percorso ha anche un diverso fattore pre-esponenziale.

[*Risposta*: 81 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 7E.1B La velocità di una reazione aumenta di un fattore 500 in presenza di catalizzatore a 37 °C. L'energia di attivazione del percorso di reazione originario è 106 kJ·mol^{-1}. Qual è l'energia di attivazione del nuovo percorso, a parità di altri fattori? Nella pratica, il nuovo percorso ha anche un diverso fattore pre-esponenziale.

Esercizi correlati 7E.3, 7E.4

I catalizzatori partecipano alle reazioni ma non vengono consumati; essi mettono a disposizione un percorso di reazione alternativo caratterizzato da una minore energia di attivazione. I catalizzatori si dividono in omogenei ed eterogenei.

7E.2 I catalizzatori industriali

Le marmitte catalitiche delle automobili usano catalizzatori eterogenei per realizzare la combustione completa e rapida del carburante incombusto (Figura 7E.4). La miscela dei gas di scarico comprende non solo diossido di carbonio e acqua, ma anche monossido di carbonio, idrocarburi incombusti e vari ossidi di azoto indicati nell'insieme come NO_x. L'inquinamento atmosferico può diminuire se si ossidano i composti carboniosi a diossido di carbonio e se, con un diverso catalizzatore, si riducono gli NO_x ad azoto. Il problema è trovare un catalizzatore o una miscela di catalizzatori che sia capace di accelerare insieme l'ossidazione e la riduzione, e che sia attivo non appena si avvia il veicolo, quando il motore è ancora freddo.

I *catalizzatori microporosi* sono catalizzatori eterogenei che si usano nelle marmitte catalitiche e per numerose altre applicazioni in virtù della loro grandissima area superficiale e della loro specificità. Le **zeoliti**, per esempio, sono alluminosilicati microporosi (vedi il Capitolo 3I) con una struttura tridimensionale piena di canali esagonali collegati da gallerie (Figura 7E.5). Nelle marmitte catalitiche, le zeoliti intrappolano gli ossidi di azoto in modo che questi possano essere ridotti ad azoto gassoso innocuo. Altri catalizzatori, con una diversa formulazione, catturano gli idrocarburi incombusti e li ossidano a diossido di carbonio. La natura dei siti attivi delle zeoliti conferisce loro uno speciale vantaggio sugli altri catalizzatori eterogenei, in quanto gli intermedi possono essere trattenuti all'interno dei canali fino a quando non si formano

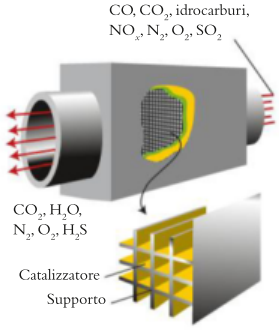


Figura 7E.4 La marmitta catalitica delle automobili contiene una miscela di catalizzatori fissati su un supporto ceramico a nido d'ape attraverso il quale scorrono i gas di scarico.

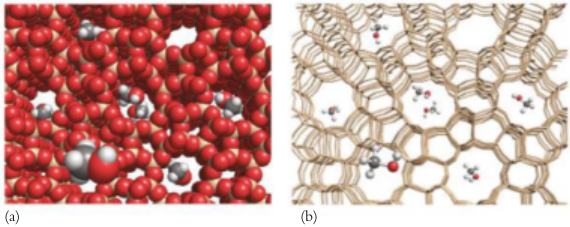


Figura 7E.5 (a) Struttura del catalizzatore zeolitico ZSM-5. I reagenti diffondono attraverso piccoli canali, che sono abbastanza stretti da trattenere gli intermedi in posizione favorevole alla reazione. (b) In questa immagine sono raffigurati soltanto i legami della zeolite, in modo da poter vedere chiaramente la struttura del catalizzatore.

i prodotti. Per di più i canali consentono ai prodotti di accrescersi solo fino a una determinata grandezza.

Un'importante applicazione delle zeoliti è il catalizzatore ZSM-5, utilizzato nella conversione industriale del metanolo in benzina. I pori delle zeoliti hanno dimensioni tali per cui solo i prodotti idrocarburici costituiti al massimo da otto atomi di carbonio riescono a sfuggire; in questo modo le catene carboniose non diventano troppo lunghe.

I catalizzatori possono essere **avvelenati**, ossia inattivati. L'avvelenamento si verifica comunemente quando una molecola viene adsorbita sul catalizzatore in modo così intenso da sigillare la superficie del catalizzatore impedendogli di reagire ulteriormente. Alcuni metalli pesanti come il piombo sono potenti veleni dei catalizzatori eterogenei, ed è per questo che gli autoveicoli dotati di marmitta catalitica devono essere alimentati con benzina «verde» (cioè priva di piombo).

I catalizzatori microporosi, come le zeoliti, sono catalizzatori eterogenei con un'area superficiale elevata.

7E.3 I catalizzatori viventi: gli enzimi

Le cellule viventi contengono migliaia di catalizzatori omogenei di vario tipo, tutti indispensabili alla sopravvivenza. Molti sono costituiti da proteine dette *enzimi*, grandi molecole dotate di un sito attivo a forma di fessura dove si svolge la reazione (Figura 7E.6). Il **substrato**, cioè la molecola sulla quale l'enzima agisce, si adatta alla fessura come una chiave nella propria serratura (Figura 7E.7). Tut-

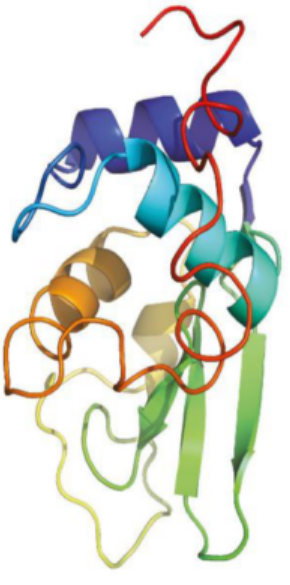


Figura 7E.6 Il lisozima è una tipica molecola enzimatica. Nel corpo umano il lisozima si rinviene in vari siti, tra cui le lacrime e il muco nasale. Una delle sue funzioni consiste nell'attaccare le pareti cellulari dei batteri distruggendole. Questa rappresentazione nastriforme mostra soltanto l'assetto generale degli atomi al fine di evidenziare la forma complessiva della molecola; di fatto il nastro è costituito da amminoacidi concatenati (Capitolo 11E).

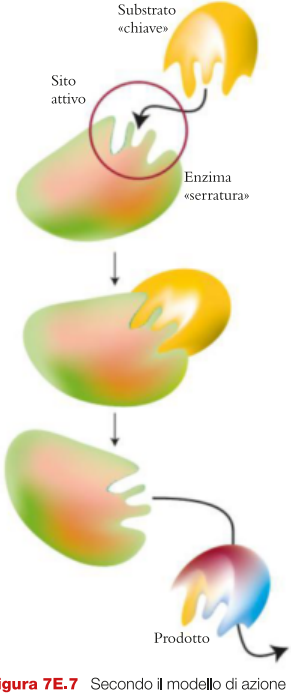


Figura 7E.7 Secondo il modello di azione enzimatica «chiave-serratura», il substrato giusto viene riconosciuto grazie alla sua capacità di adattarsi al sito attivo come una chiave nella serratura. Nel modello perfezionato, l'enzima cambia leggermente forma mentre accoglie la chiave.

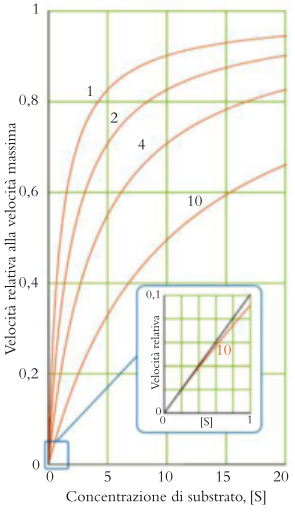


Figura 7E.8 Diagramma della velocità di una reazione enzimatica (relativa al valore massimo $k_2[E]_0$ quando S è presente in concentrazione molto elevata) in funzione della concentrazione di substrato per diversi valori di K_M. A basse concentrazioni di substrato la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del substrato (come indicato dalla linea nera corrispondente a $K_M = 10$). A concentrazioni elevate di substrato, le molecole di enzima risultano «saturate» dal substrato, per cui la velocità diventa costante e uguale a $k_2[E]_0$. Le unità di misura di [S] sono le stesse di K_M.

tavia, a differenza di una serratura ordinaria, la proteina subisce una leggera distorsione all'avvicinarsi del substrato, e l'attitudine a subire la giusta distorsione contribuisce in parte a determinare se la «chiave» si adatta. Questo perfezionamento del modello originario chiave-serratura è noto come **meccanismo di adattamento indotto** dell'azione enzimatica.

Una volta nel sito attivo, il substrato subisce la reazione. Il prodotto viene poi liberato per essere usato nello stadio successivo, controllato da un enzima diverso; la molecola di enzima originario è così in grado di accogliere una nuova molecola di substrato. Un esempio è offerto dall'amilasi presente nella saliva, che serve a demolire gli amidi degli alimenti fino al più digeribile glucosio. Se si mastica abbastanza a lungo un cracker, si può notare che diventa più dolce.

La cinetica delle reazioni enzimatiche fu inizialmente studiata dagli scienziati tedeschi Leonor Michaelis e Maud Menten nella prima metà del ventesimo secolo. Essi osservarono che, a basse concentrazioni di substrato, la velocità di una reazione enzimatica aumenta con l'aumentare della concentrazione di substrato, come mostra il diagramma della Figura 7E.8. Al contrario, quando la concentrazione di substrato è elevata, la velocità di reazione dipende esclusivamente dalla concentrazione di enzima. Secondo il **meccanismo di Michaelis-Menten** delle reazioni enzimatiche, l'enzima E si lega reversibilmente al substrato S per formare un complesso legato ES enzima-substrato:

$$\mathrm{E + S} \rightleftharpoons \mathrm{ES} \qquad \begin{matrix}\text{diretta: secondo ordine,} & \text{velocità} = k_{v1}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] \\ \text{inversa: primo ordine,} & \text{velocità} = k_{v1}'[\mathrm{ES}]\end{matrix}$$

Il complesso decade con una cinetica del primo ordine, liberando l'enzima che così può agire di nuovo:

$$\mathrm{ES} \longrightarrow \mathrm{E + prodotto} \qquad \text{diretta: primo ordine,} \qquad \text{velocità} = k_{v2}[\mathrm{ES}]$$

Elaborando la legge cinetica complessiva (vedi Esercizio 7.14), si trova che

$$\text{velocità di formazione del prodotto} = \frac{k_{v2}[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_M + [\mathrm{S}]} \qquad \textbf{(1a)}$$

dove $[E]_0$ è la concentrazione totale dell'enzima (legato e non legato) e K_M è la **costante di Michaelis**, che vale

$$K_M = \frac{k_{v1}' + k_{v2}}{k_{v1}} \qquad \textbf{(1b)}$$

Riportando in grafico la velocità data dall'Equazione 1a in funzione della concentrazione di substrato, si ottiene una curva esattamente identica a quella osservata sperimentalmente.

Esiste una forma di avvelenamento biologico che simula l'effetto del piombo sulle marmitte catalitiche. Se un substrato estraneo si lega troppo fortemente al sito attivo di un enzima, il sito viene bloccato e diventa indisponibile a legare il vero substrato, per cui l'attività dell'enzima viene distrutta (Figura 7E.9). Di conseguenza, la catena di reazioni biochimiche nella cellula si arresta e la cellula muore. I gas nervini agiscono bloccando le reazioni enzimatiche che permettono la trasmissione dell'impulso nervoso. In maniera simile agisce l'arsenico, arma prediletta degli avvelenatori da romanzo. L'As(V), una volta ingerito sotto forma di ioni arseniato (AsO_4^{3-}), si riduce ad As(III), che si fissa sugli en-

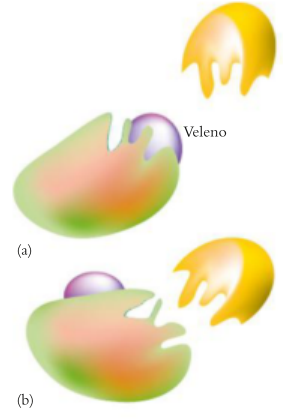
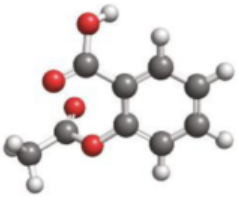


Figura 7E.9 (a) Un veleno enzimatico (sfera violetta) agisce legandosi così fortemente al sito attivo da bloccarlo, per cui l'enzima viene messo fuori uso. (b) La molecola di veleno si può anche attaccare altrove, distorcendo la molecola di enzima e il suo sito attivo in modo tale che il substrato non è più in grado di legarsi.

zimi inibendone l'azione. Non tutti i veleni enzimatici, però, sono dannosi. Le cicloossigenasi sono enzimi responsabili della produzione di prostaglandine e trombossani, che provocano l'infiammazione. Nei pazienti affetti da artrite cronica questi enzimi sono iperattivi, causando infiammazioni dolorose nelle articolazioni. L'aspirina, o acido acetilsalicilico, (**1**), riduce l'infiammazione reagendo irreversibilmente con le cicloossigenasi e bloccando la loro attività catalitica.

Gli enzimi sono catalizzatori biologici che agiscono modificando le molecole di substrato in modo da promuoverne la reazione.



1 Acido acetilsalicilico (aspirina)

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che la catalisi aumenta la velocità di reazione fornendo alla reazione un percorso alternativo a energia potenziale più bassa. Avete anche visto che i catalizzatori non compaiono nell'equazione bilanciata di reazione, ma compaiono nella legge di velocità. Avete inoltre imparato che gli enzimi agiscono da catalizzatori fornendo un sito attivo al substrato.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Discutere in che modo un catalizzatore aumenta la velocità di una reazione (Paragrafo 7E.1).
- ☐ **2.** Calcolare l'aumento della costante cinetica conoscendo l'energia di attivazione in presenza e in assenza di catalizzatore (Esempio 7E.1).
- ☐ **3.** Distinguere tra catalizzatori omogenei ed eterogenei (Paragrafi 7E.1 e 7E.2).
- ☐ **4.** Spiegare il significato di avvelenamento catalitico (Paragrafi 7E.2 e 7E.3).
- ☐ **5.** Descrivere il meccanismo di adattamento indotto dell'azione enzimatica (Paragrafo 7E.3).

CAPITOLO 7D Esercizi

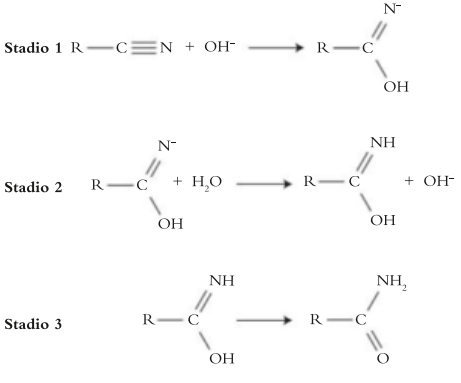
7E.1 In che modo un catalizzatore influenza: (a) la velocità della reazione inversa; (b) il valore di $\Delta H_r°$ della reazione?

7E.2 In che modo un catalizzatore omogeneo influenza: (a) la legge cinetica; (b) la costante di equilibrio di una reazione?

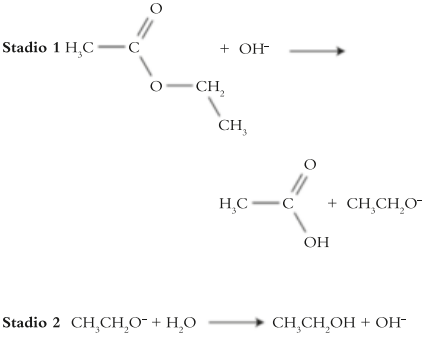
7E.3 In presenza di un catalizzatore, l'energia di attivazione di una certa reazione diminuisce da 125 $kJ \cdot mol^{-1}$ a 75 $kJ \cdot mol^{-1}$. (a) A parità di tutte le altre condizioni, di quale fattore aumenterebbe la velocità di reazione a 298 K? (b) Se, invece, si effettuasse la reazione a 350 K, di quale fattore cambierebbe la velocità?

7E.4 In presenza di catalizzatore, l'energia di attivazione di una certa reazione diminuisce da 75 $kJ \cdot mol^{-1}$ a 52 $kJ \cdot mol^{-1}$. (a) A parità di tutte le altre condizioni, di quale fattore aumenterebbe la velocità di reazione a 200 K? (b) Se, invece, si effettuasse la reazione a 300 K, di quale fattore cambierebbe la velocità?

7E.5 Si è proposto che l'idrolisi di un nitrile organico (composto contenente un gruppo —C≡N) in soluzione basica proceda secondo il meccanismo seguente. Scrivete l'equazione bilanciata completa della reazione complessiva, elencate gli intermedi e identificate il catalizzatore di questa reazione.



7E.6 Considerate il seguente meccanismo di idrolisi dell'acetato di etile. Scrivete l'equazione bilanciata della reazione complessiva, elencate gli intermedi e identificate il catalizzatore in questa reazione.



7E.7 Stabilite quali dei seguenti enunciati concernenti i catalizzatori sono veri. Se l'enunciato è falso, spiegate perché. (a) In un processo di equilibrio il catalizzatore aumenta la velocità della reazione diretta, ma lascia invariata la velocità della reazione inversa. (b) Il catalizzatore non viene consumato nel corso di una reazione. (c) Il percorso di reazione è lo stesso sia in presenza sia in assenza di catalizzatore, ma le costanti cinetiche si abbassano sia nella direzione diretta sia in quella inversa. (d) Per spostare l'equilibrio verso i prodotti occorre scegliere con cura il catalizzatore.

7E.8 Stabilite quali dei seguenti enunciati concernenti i catalizzatori sono veri. Se l'enunciato è falso, spiegate perché. (a) I catalizzatori eterogenei agiscono legando sulla propria superficie una o più molecole destinate a subire la reazione. (b) Gli enzimi sono proteine di origine naturale che agiscono da catalizzatori nei sistemi biologici. (c) In presenza di un catalizzatore la costante di equilibrio aumenta. (d) Il catalizzatore cambia il percorso di una reazione in modo da rendere la reazione più esotermica.

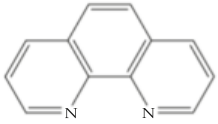
7E.9 Di norma l'equazione cinetica di Michaelis-Menten per le reazioni enzimatiche viene formulata come velocità di formazione del prodotto (Equazione 1a). Tale equazione implica che 1/velocità (dove la velocità è riferita alla formazione del prodotto) è direttamente proporzionale all'inverso della concentrazione di substrato [S]. Quest'ultima relazione permette di ricavare K_M. Derivate l'equazione e rappresentate graficamente l'andamento di 1/velocità in funzione di 1/[S]. Etichettate gli assi, l'intercetta su y e il coefficiente angolare con le rispettive espressioni in funzione di K_M e di [S].

7E.10 La costante di Michaelis-Menten (K_M) è un indice della stabilità dei complessi enzima-substrato. Una costante di Michaelis elevata indica un complesso enzima-substrato stabile o instabile? Spiegate il vostro ragionamento.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 7.

FOCUS 7 Esempio integrato online

State lavorando in un impianto di trattamento delle acque e volete misurare la concentrazione degli ioni ferro(II) nell'acqua in entrata. Il ferro(II) reagisce con l'1,10-fenantrolina (fen, **1**) per formare lo ione complesso rosso scuro ferroina, $Fe(fen)_3^{2+}$, che può essere usato per determinare la concentrazione di metallo per via spettroscopica.



1 1,10-Fenantrolina

Tuttavia, in soluzione acida il complesso si decompone secondo la reazione complessiva

$$Fe(fen)_3^{2+}(aq) + 3\,H_3O^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 3\,Hfen^+(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Per conoscere la velocità con cui varia la concentrazione di complesso a diverse temperature, dovete innanzitutto determinare l'energia di attivazione della reazione.

(a) I dati della seguente tabella sono stati raccolti a 40 °C. Usate tali dati per determinare l'ordine di reazione rispetto a $Fe(fen)_3^{2+}$ e H_3O^+.

Esperimento	$[Fe(fen)_3^{2+}]$/ (mol·L^{-1})	$[H_3O^+]$/ (mol·L^{-1})	Velocità iniziale/ (mol·L^{-1}·s^{-1})
1	$7{,}5 \times 10^{-3}$	0,5	$9{,}0 \times 10^{-6}$
2	$7{,}5 \times 10^{-3}$	0,05	$9{,}0 \times 10^{-6}$
3	$3{,}75 \times 10^{-2}$	0,05	$4{,}5 \times 10^{-5}$

(b) Identificate la legge cinetica di reazione e determinate il valore della costante cinetica k_v a 40 °C.
(c) Determinate l'energia di attivazione della reazione servendovi della costante cinetica calcolata nella parte (b) e dei dati della tabella seguente.
(d) Quanto tempo occorrerà affinché la concentrazione di $Fe(fen)_3^{2+}$ si dimezzi a 25 °C?

T/°C	50	60	70
k_v/s^{-1}	$5{,}4 \times 10^{-3}$	$2{,}2 \times 10^{-2}$	$8{,}5 \times 10^{-2}$

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 7 Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int \frac{C}{dx}$ richiedono il calcolo differenziale.

Tutte le velocità sono velocità uniche di reazione, salvo indicazione diversa.

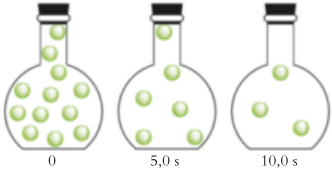
7.1 In alcune reazioni si possono formare due o più prodotti secondo meccanismi diversi. Se predomina il prodotto che si forma con la reazione più veloce, si dice che la reazione è sotto controllo cinetico. Se predomina il prodotto termodinamicamente più stabile, si dice che la reazione è sotto controllo termodinamico. Nella reazione di HBr con l'intermedio reattivo $CH_3CH{=}CHCH_2^+$, a bassa temperatura si forma prevalentemente $CH_3CHBrCH{=}CH_2$, mentre ad alta temperatura prevale il prodotto $CH_3CH{=}CHCH_2Br$. (a) Quale prodotto si forma nella reazione con energia di attivazione maggiore? (b) Il controllo cinetico prevale a temperature basse o elevate? Spiegate le risposte.

7.2 Un composto organico A può decomporsi secondo uno dei due percorsi cineticamente controllati per formare il prodotto B o C (vedi Esercizio 7.1). L'energia di attivazione per la formazione di B è maggiore di quella per la formazione di C. Il rapporto [B]/[C] aumenta o diminuisce con l'aumentare della temperatura? Perché?

7.3 La costante di equilibrio per la formazione di un complesso enzima-substrato a 310 K è uguale a 326. Alla stessa temperatura, la costante cinetica di reazione è $7{,}4 \times 10^7$ L·mol^{-1}·s^{-1}. Qual è la costante cinetica per il rilascio del substrato non reagito dal sito attivo dell'enzima (reazione inversa alla formazione del legame)?

7.4 I composti A e B sono instabili e si decompongono ciascuno secondo una reazione di primo ordine. A 398 K, la costante cinetica della decomposizione di A è $3{,}6 \times 10^{-5}$ s^{-1}. Si allestiscono contenitori separati di A e B con concentrazioni iniziali di 0,120 (mol A)·L^{-1} e 0,240 (mol B)·L^{-1}. Dopo 5,0 h, la concentrazione di A è tre volte la concentrazione di B. (a) Qual è la concentrazione di A dopo 5,0 h? (b) Qual è la costante cinetica per la decomposizione di B a 398 K?

7.5 Eseguendo la decomposizione del primo ordine di un composto gassoso X si ottengono i risultati raffigurati nell'immagine qui sotto. Le sfere verdi rappresentano il composto; i prodotti di decomposizione non sono riportati. Il tempo cui si riferiscono le singole immagini è riportato sotto ciascun pallone. (a) Determinate il tempo di dimezzamento della reazione. (b) Disegnate il pallone e il suo contenuto molecolare al tempo $t = 8{,}0$ s.



7.6 Determinate la molecolarità delle seguenti reazioni elementari:
(a) ○+ ●—● ⟶ ○—● + ●

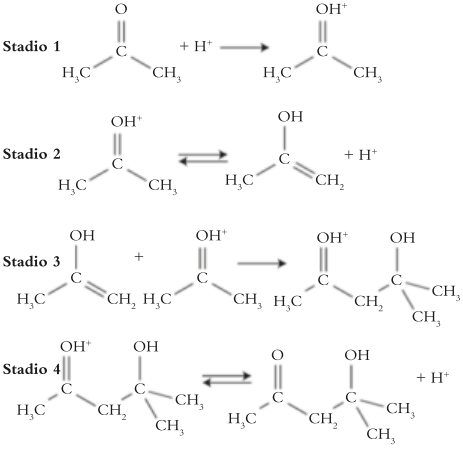
(b) ○—○ ⟶ ○ + ○
(c) ○ + ○ + ● ⟶ ● + ○—○

7.7 Le seguenti leggi cinetiche si riferiscono tutte a reazioni elementari. In ciascun caso, scrivete l'equazione chimica per la reazione, determinate la sua molecolarità e proponete una struttura per il complesso attivato.
(a) Velocità = $k_v[CH_3CHO]$ (i prodotti sono CH_3 e CHO)
(b) Velocità = $k_v[I]^2[Ar]$ (i prodotti sono I_2 e Ar; il ruolo dell'Ar consiste nel rimuovere energia quando si forma il prodotto)
(c) Velocità = $k_v[O_2][NO]$ (i prodotti sono NO_2 e O)

7.8 Per la formazione dell'idrazina, $N_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(g)$, è stato proposto il seguente meccanismo:
Stadio 1 $N_2 + H_2 \longrightarrow N_2H_2$
Stadio 2 $H_2 + N_2H_2 \longrightarrow N_2H_4$
La legge cinetica della reazione complessiva è: velocità = $k_v[N_2][H_2]^2$. Qual è lo stadio lento del processo? Perché?

7.9 L'idrolisi del saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$) produce fruttosio e glucosio: $C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6$(glucosio, aq) + $C_6H_{12}O_6$(fruttosio, aq). Per tale reazione sono stati proposti due meccanismi:
(I) **Stadio 1** $C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (lenta)
Stadio 2 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$ (veloce)
(II) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (lenta)
In quali condizioni i dati cinetici consentirebbero di distinguere i due meccanismi?

7.10 I chetoni (composti contenenti il gruppo C═O) possono reagire con se stessi in un processo noto come *condensazione aldolica*. Il meccanismo di tale reazione in ambiente acido è illustrato qui di seguito. Scrivete la reazione complessiva, identificate gli intermedi e determinate il ruolo dello ione idrogeno.



7.11 La legge cinetica della reazione $2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$ è: velocità = $k_v[NO]^2[H_2]$; il meccanismo proposto è:
Stadio 1 $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$
Stadio 2 $N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$
Stadio 3 $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
(a) Qual è probabilmente lo stadio cineticamente determinante? Spiegate la vostra risposta. (b) Tracciate il profilo di reazione per la reazione complessiva che ha carattere isotermico. Contrassegnate l'energia di attivazione di ogni stadio e l'entalpia della reazione complessiva.

7.12 (a) Usando una calcolatrice grafica o un programma per i fogli di calcolo, calcolate l'energia di attivazione per l'idrolisi acida del saccarosio in glucosio e fruttosio (vedi Esercizio 7.9) a partire dal grafico di Arrhenius relativo ai dati riportati di seguito. (b) Calcolate la costante cinetica a 37 °C (temperatura corporea). (c) Dai dati riportati nell'Appendice 2A, calcolate la variazione di entalpia per la reazione, assumendo che le entalpie di solvatazione degli zuccheri siano trascurabili. Disegnate il profilo energetico della reazione complessiva.

Temperatura/°C	k_v/s^{-1}
24	$4{,}8 \times 10^{-3}$
28	$7{,}8 \times 10^{-3}$
32	13×10^{-3}
36	20×10^{-3}
40	32×10^{-3}

7.13 La decomposizione di A obbedisce alla legge cinetica velocità = $k_v[A]^a$. Dimostrare che per questa reazione il rapporto $t_{1/2}/t_{3/4}$, dove $t_{1/2}$ è il tempo di dimezzamento e $t_{3/4}$ è il tempo necessario perché la concentrazione di A diminuisca ai ¾ del suo valore iniziale, può essere scritta come funzione unicamente di a e che per tale ragione il rapporto può essere usato per effettuare una rapida stima dell'ordine di reazione rispetto ad A.

7.14 (a) Partendo dal seguente meccanismo, ricavate l'Equazione 1a (Capitolo 7E) proposta da Michaelis e Menten per rappresentare la velocità di formazione dei prodotti nelle reazioni enzimatiche. (b) Dimostrate che a concentrazioni elevate di substrato la velocità è indipendente dalla concentrazione del substrato.

$$E + S \rightleftharpoons ES \quad k_{v1}, k_{v1}'$$
$$ES \longrightarrow E + P \quad k_{v2}$$

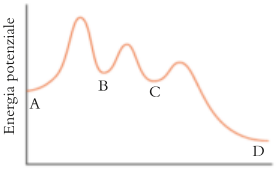
dove E è l'enzima libero, S il substrato, ES il complesso enzima–substrato e P il prodotto. Notate che la concentrazione di enzima libero allo stato stazionario sarà uguale alla concentrazione iniziale di enzima meno la quantità di enzima presente nel complesso enzima–substrato: $[E] = [E]_0 - [ES]$.

7.15 Per la conversione enzimatica di un certo substrato, K_M = 0,038 mol·L^{-1} a 25 °C. Quando la concentrazione di substrato è 0,156 mol·L^{-1}, la velocità di reazione è 1,21 mmol·L^{-1}·s^{-1}. La velocità massima di conversione si raggiunge ad alte concentrazioni di substrato (vedi Esercizio 7.14). Calcolate la velocità massima della reazione enzimatica.

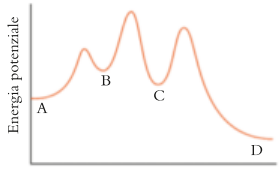
7.16 A 300 K e 1,0 atm un gas di molecole del diametro di 0,50 nm partecipa a una reazione chimica con un altro gas (presente in grande eccesso) costituito da molecole della stessa massa e dimensione, dando vita a un prodotto gassoso. L'energia di attivazione della reazione è 25 kJ·mol^{-1}. Usate la teoria degli urti per calcolare il rapporto tra la velocità di reazione a 320 K e quella a 300 K.

7.17 Facendo riferimento al grafico riportato a pagina seguente per la reazione A → D, rispondete alla domande seguenti. (a) Quanti stadi ha la reazione? (b) Qual è lo stadio cineticamente determinante? (c) Qual è lo stadio più veloce? (d) Quanti intermedi si devono formare nel corso della reazione? (e) Si aggiunge un catalizzatore che acce-

lera solamente il terzo stadio. Quale effetto avrà il catalizzatore sulla velocità della reazione complessiva?



7.18 Il seguente profilo di reazione schematico si riferisce alla reazione A → D. (a) La reazione di insieme è esotermica o endotermica? Spiegate la vostra risposta. (b) Quanti intermedi si contano? Individuateli. (c) Identificate ciascuno dei complessi attivati e ciascun intermedio di reazione. (d) Qual è lo stadio cineticamente determinante? (e) Qual è lo stadio più veloce? Spiegate.



7.19 Il tempo di dimezzamento di una sostanza che partecipa a una reazione del terzo ordine del tipo A → prodotti è inversamente proporzionale al quadrato della concentrazione iniziale di A. Come si può usare questo tempo di dimezzamento per prevedere il tempo necessario affinché la concentrazione declini: (a) alla metà; (b) a un quarto; (c) a un sedicesimo del valore iniziale?

7.20 Supponiamo che un inquinante penetri nell'ambiente a velocità costante R e che qui la sua concentrazione diminuisca con una reazione del primo ordine. Ricavate l'espressione (a) della concentrazione di inquinante all'equilibrio in funzione di R e (b) del tempo di dimezzamento dell'inquinante per $R = 0$.

7.21 Quali dei seguenti grafici sono lineari? (a) [A] in funzione del tempo per una reazione di primo ordine rispetto ad A; (b) [A] in funzione del tempo per una reazione di ordine zero rispetto ad A; (c) ln[A] in funzione del tempo per una reazione di primo ordine rispetto ad A; (d) 1/[A] in funzione del tempo per una reazione di secondo ordine rispetto ad A; (e) k_v in funzione della temperatura; (f) la velocità iniziale in funzione di [A] per una reazione di primo ordine rispetto ad A; (g) il tempo di dimezzamento in funzione di [A] per una reazione di ordine zero rispetto ad A; (h) il tempo di dimezzamento in funzione di [A] per una reazione di secondo ordine rispetto ad A.

7.22 Pre-equilibrio e approssimazione dello stato stazionario costituiscono due metodi diversi per dedurre una legge cinetica dal meccanismo ipotizzato. In rapporto al meccanismo seguente, determinate la legge cinetica (a) in base all'approssimazione del pre-equilibrio e (b) in base all'approssimazione dello stato stazionario. (c) In quali condizioni i due metodi danno lo stesso risultato? (d) Quale sarà la legge cinetica a concentrazioni elevate di Br^-?

$CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH_2^+$ (equilibrio veloce)

$CH_3OH_2^+ + Br^- \longrightarrow CH_3Br + H_2O$ (lenta)

7.23 (a) Quale reazione complessiva corrisponde al seguente meccanismo?

$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$ (equilibrio veloce)

$HClO + I^- \longrightarrow HIO + Cl^-$ (molto lenta)

$HIO + OH^- \rightleftharpoons IO^- + H_2O$ (equilibrio veloce)

(b) Formulate la legge cinetica basata sul meccanismo. (c) In che modo la velocità di reazione dipenderà dal pH della soluzione? (d) Come cambierebbe la legge cinetica se le reazioni fossero effettuate in un solvente organico?

7.24 Le reazioni del secondo ordine riportate nella Tabella 7D.1 mostrano un'ampia variazione dell'energia di attivazione. In un complesso attivato i legami dei reagenti si indeboliscono mentre i legami dei prodotti si iniziano a formare. Individuate i legami che devono allentarsi per formare il complesso attivato in ciascuna reazione e spiegate le differenze tra le energie di attivazione sulla base delle entalpie di legame (Capitoli 2D e 4E).

7.25 La nostra vista dipende dalla proteina rodopsina. Questa assorbe la luce nella retina dell'occhio e, così facendo, subisce una reazione in cui una forma, la metarodopsina I, viene convertita in un'altra, la metarodopsina II. Il tempo di dimezzamento di questa reazione nell'occhio dei bovini è 600 μs a 37 °C ma di 1 s a 0 °C, mentre nell'occhio di rana lo stesso processo ha un tempo di dimezzamento che varia solo di un fattore 6 nello stesso intervallo di temperatura. Proponete una spiegazione per tale differenza e suggerite i possibili vantaggi forniti alla rana in termini di sopravvivenza.

7.26 Il latte fresco inacidisce in circa 4 ore a 28 °C, mentre ne impiega 48 se viene refrigerato a 5 °C. Qual è l'energia di attivazione del processo di inacidimento del latte?

7.27 Per preparare a un intervento un cane del peso di 15 kg, si somministrano per via endovenosa 150 mg di anestetico fenobarbitolo. La reazione secondo la quale l'anestetico viene metabolizzato (cioè decomposto dall'organismo) è di primo ordine rispetto al fenobarbitolo e ha un tempo di dimezzamento di 4,5 h. Dopo 2 ore l'effetto del farmaco inizia a svanire. Tuttavia l'intervento chirurgico richiede più tempo del previsto. Quale massa di fenolbarbitolo deve essere nuovamente iniettata per ripristinare il livello iniziale di anestetico nel cane?

7.28 I modelli di crescita delle popolazioni sono analoghi alle equazioni cinetiche delle reazioni chimiche. Nel modello sviluppato da Malthus nel 1798, la velocità di variazione della popolazione N sulla Terra è dN/dt = nascite − decessi. Il numero delle nascite e quello dei decessi sono entrambi proporzionali alla popolazione, secondo le costanti di proporzionalità b e d, rispettivamente. Ricavate la legge cinetica integrata per la variazione della popolazione. Tale legge si adatta bene ai dati approssimati della popolazione terrestre riportati nella tabella sottostante?

Anno	1750	1825	1922	1960	1974	1987	2000
$N/10^9$	0,5	1	2	3	4	5	6

7.29 Per spiegare il contributo dei clorofluorocarburi alla distruzione dello strato di ozono, è stato suggerito il seguente meccanismo:

Stadio 1 $O_3 + Cl \longrightarrow ClO + O_2$

Stadio 2 $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

(a) Qual è l'intermedio di reazione e quale il catalizzatore? (b) Identificate i radicali nel meccanismo. (c) Identifica-

te gli stadi di inizio, propagazione e terminazione. (d) Scrivete lo stadio di terminazione della reazione a catena (vedi Scheda 7E.1).

7.30 La distruzione dello strato di ozono causata dagli aerei ad alta quota è stata attribuita al seguente meccanismo:

Stadio 1 $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$

Stadio 2 $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

(a) Scrivete la reazione complessiva. (b) Scrivete la legge cinetica di ogni passaggio e indicatene la molecolarità. (c) Qual è l'intermedio di reazione? (d) Un catalizzatore è una sostanza che accelera la velocità di una reazione e si rigenera nel processo. Qual è il catalizzatore nella reazione? (Vedi Scheda 7E.1).

7.31 La costante cinetica della reazione $O(g) + N_2(g) \rightarrow NO(g) + N(g)$ che avviene nella stratosfera è $9{,}7 \times 10^{10}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ a 800 °C. L'energia di attivazione della reazione è 315 $kJ \cdot mol^{-1}$. Qual è la costante cinetica a 700 °C? (Vedi Scheda 7E.1).

FOCUS 7 Esercizio integrato

7.32 Il cianometano, comunemente noto come acetonitrile (CH_3CN), è un liquido volatile tossico usato come solvente per purificare gli steroidi e per estrarre gli acidi grassi dall'olio di pesce. L'acetonitrile può essere sintetizzato a partire dall'isocianuro di metile mediante la reazione di isomerizzazione $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$.

(a) Disegnate le strutture di Lewis dell'isocianuro di metile e del cianometano; assegnate l'ibridazione a ciascun atomo di C e indicate se ognuna delle due molecole è polare o apolare.

(b) Stimate il $\Delta H°$ della reazione di isomerizzazione usando le entalpie di legame medie della Tabella 4E.3. Quale isomero ha l'entalpia di formazione minore?

(c) La reazione di isomerizzazione segue una legge cinetica di primo ordine, velocità $= k_v[CH_3NC]$, in presenza di argon. L'energia di attivazione della reazione è 161 $kJ \cdot mol^{-1}$ e la costante cinetica a 500 K è $6{,}6 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Calcolate la costante cinetica a 300 K e il tempo (in secondi) necessario affinché la concentrazione di CH_3NC diminuisca al 75% del suo valore iniziale a 300 K.

(d) Disegnate il profilo di reazione per la reazione di isomerizzazione.

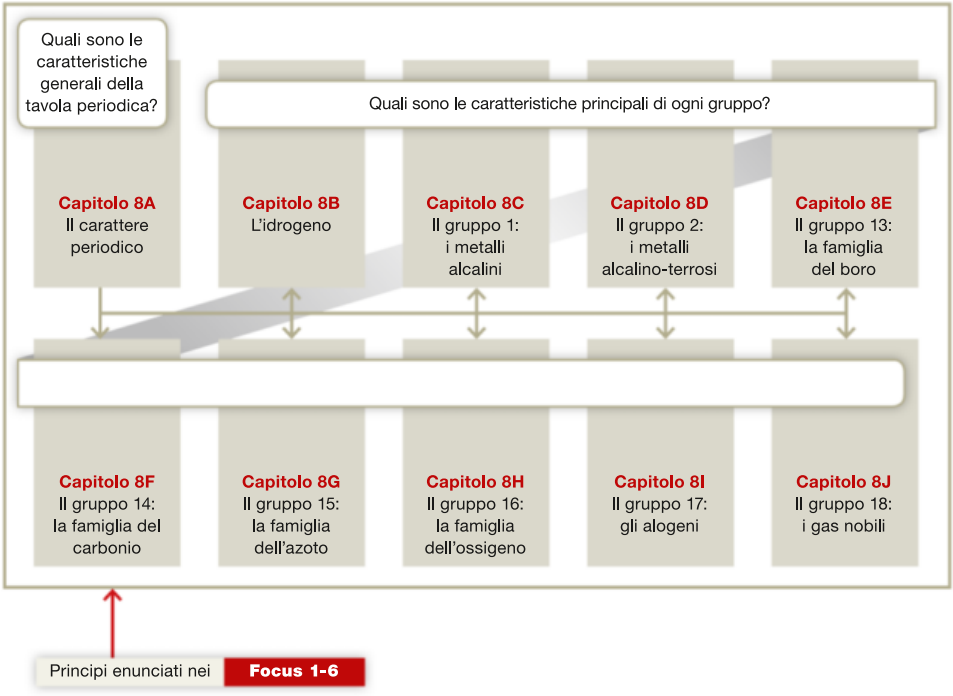
(e) Calcolate la temperatura alla quale la concentrazione di CH_3NC diminuirà al 75% del suo valore iniziale in 1,0 h.

(f) A che cosa serve l'eccesso di argon?

(g) A basse concentrazioni di Ar, la reazione non è più del primo ordine rispetto a CH_3NC; suggerite una spiegazione.

FOCUS 8

Gli elementi dei gruppi principali



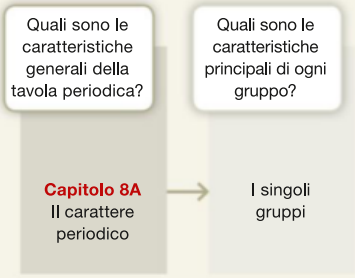
L'età moderna richiede materiali per la medicina, il trasporto e la comunicazione che cento anni fa non erano neppure immaginabili. Per concepire e sviluppare tali materiali, gli scienziati e gli ingegneri hanno bisogno di conoscere a fondo gli elementi e i loro composti. Il Focus 8 passa in rassegna le proprietà e le applicazioni più importanti degli elementi dei gruppi principali e dei loro composti, mettendole in relazione con la posizione degli elementi nella tavola periodica. Tali proprietà costituiscono i fondamenti della chimica, i cui principi permettono di spiegare la struttura dei composti e le reazioni che essi subiscono.

In preparazione per questo viaggio attraverso la tavola periodica e la straordinaria varietà di proprietà degli elementi (la loro «personalità» chimica), il Capitolo 8A passa in rassegna gli andamenti delle proprietà discusse nei Focus 1 e 2, che sono alla base della chimica. Il Capitolo 8B descrive poi l'idrogeno, un elemento a sé stante, e infine i Capitoli 8C-8J riassumono i principali andamenti periodici mostrati dagli altri elementi dei gruppi principali.

I capitoli di questo focus si aprono in modo diverso rispetto ad altri. Poiché essi hanno tutti un obiettivo simile, le domande di apertura («Perché dobbiamo conoscere queste cose?» e «Che cosa dobbiamo già sapere?») vengono omesse, tranne che per il Capitolo 8A. In ciascun caso la conoscenza dell'argomento è importante, perché la periodicità rappresenta spesso la chiave per scegliere il materiale da usare o per prevedere la reazione chimica di una sostanza. Allo stesso modo, sempre a eccezione del Capitolo 8A , non sono presenti le rubriche riassuntive di fine capitolo, dato che dovrebbero riprodurre in gran parte l'argomento appena trattato nel capitolo.

CAPITOLO **8A**

Il carattere periodico



La configurazione elettronica di un elemento controlla il numero di legami che un atomo dell'elemento può formare e influisce sulle sue proprietà fisiche e chimiche. La variazione sistematica di configurazione elettronica lungo la tavola periodica è responsabile dell'andamento periodico di tali proprietà.

8A.1 Le proprietà atomiche

Le principali proprietà atomiche responsabili delle caratteristiche fisiche e chimiche di un elemento sono cinque: il raggio atomico, l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica, l'elettronegatività e la polarizzabilità. Tutte e cinque traggono origine dall'interazione tra particelle cariche descritta dalla legge di Coulomb (Capitolo 1E), e di conseguenza sono correlate all'andamento della carica nucleare effettiva sperimentata dagli elettroni di valenza e alla loro distanza dal nucleo.

Gli elettroni di valenza di un atomo sperimentano una carica nucleare effettiva crescente andando da sinistra a destra in un periodo (Capitolo 1E e Figura 1F.3). Scendendo lungo il gruppo, l'attrazione di un elettrone di valenza per il nucleo diminuisce, perché l'elettrone occupa gusci sempre più lontani dal nucleo e che circondano noccioli ricchi di elettroni. Gli elettroni di valenza degli elementi situati in alto a destra nella tavola periodica, vicino al fluoro, sono i meno schermati dalla carica nucleare, mentre quelli degli elementi in basso a sinistra, vicino al cesio, sono i più schermati (Capitolo 1E).

- In genere il raggio atomico diminuisce da sinistra a destra in un periodo e aumenta dall'alto al basso in un gruppo (Figura 8A.1; vedi anche Figure 1F.4 e 1F.5).

Poiché la carica nucleare effettiva di cui risentono gli elettroni di valenza aumenta procedendo lungo il periodo, gli elettroni risultano maggiormente attratti dal nucleo, con la conseguente diminuzione del raggio atomico. Scendendo lungo il gruppo, gli elettroni di valenza si allontanano progressivamente dal nucleo perché occupano gusci con numeri quantici principali maggiori, con il conseguente aumento del raggio atomico. Il raggio ionico segue un andamento periodico simile (vedi Figura 1F.6).

- In genere l'energia di prima ionizzazione aumenta da sinistra a destra in un periodo e diminuisce dall'alto al basso in un gruppo (Figura 8A.2; vedi anche Figure 1F.8 e 1F.9).

L'aumento da sinistra a destra è dovuto alla crescente carica nucleare effettiva, che trattiene gli elettroni più saldamente. La diminuzione scendendo lungo il gruppo mostra che è più facile strappare gli elettroni di valenza dai gusci più lontani dal nucleo, che sono schermati da un maggior numero di elettroni nei gusci più interni.

- L'affinità elettronica più alta si riscontra in alto a destra nella tavola periodica (vedi Figura 1F.12; l'andamento è troppo irregolare per poter essere rappresentato in modo semplice).

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Gli andamenti delle proprietà periodiche dimostrano in che modo gli elementi sono collegati tra loro e suggeriscono le proprietà prevedibili per un elemento e i suoi composti.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo già conoscere le basi delle proprietà periodiche (Capitoli1E e 1F) e del legame chimico (Capitoli 2A-2D).

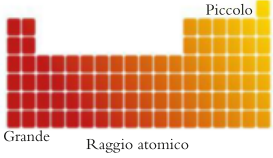


Figura 8A.1 Il raggio atomico tende a diminuire da sinistra a destra in un periodo e ad aumentare dall'alto al basso in un gruppo. Questo disegno e quelli delle Figure 8A.2-8A.4 sono rappresentazioni schematiche dell'andamento periodico, nelle quali l'intensità di colore rappresenta il valore della proprietà: più intenso è il colore, più elevato è il valore.

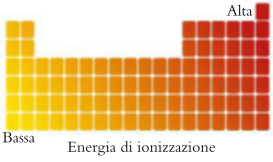


Figura 8A.2 L'energia di ionizzazione tende ad aumentare da sinistra a destra in un periodo e a diminuire dall'alto al basso in un gruppo.

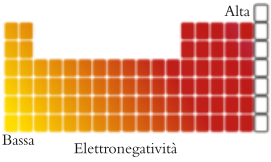


Figura 8A.3 In generale l'elettronegatività aumenta da sinistra a destra in un periodo e diminuisce dall'alto al basso in un gruppo.

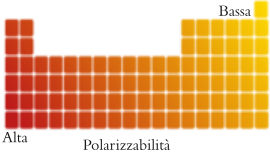


Figura 8A.4 La polarizzabilità di un atomo tende a diminuire da sinistra a destra in un periodo e ad aumentare dall'alto in basso in un gruppo.

L'affinità elettronica di un elemento è una misura dell'energia liberata quando un anione si forma a partire dall'atomo neutro. A eccezione dei gas nobili, gli elementi vicino al fluoro tendono ad avere l'affinità elettronica più alta e quindi si trovano sotto forma di anioni nei composti con elementi metallici. L'aumento di carica nucleare effettiva lungo il periodo determina l'andamento dell'affinità elettronica: gli elettroni rilasciano più energia quando si legano ad atomi con una maggiore carica nucleare effettiva.

- In genere l'elettronegatività aumenta da sinistra a destra in un periodo e diminuisce dall'alto al basso in un gruppo (Figura 8A.3; vedi anche Figura 2D.2).

Quanto maggiore è la carica nucleare effettiva, tanto più gli elettroni sono vicini al nucleo, e tanto più intensa è l'attrazione che essi avvertono nell'ambito del legame. L'elettronegatività di un elemento, cioè la misura della tendenza dell'atomo ad attrarre a sé gli elettroni quando fa parte di un composto, costituisce un criterio utile per stabilire il tipo di legame che l'elemento tenderà a formare. Quando tra due elementi c'è un'elevata differenza di elettronegatività, i loro atomi formano un legame prevalentemente ionico; se invece la differenza è piccola, il legame è in gran parte covalente.

- Di norma la polarizzabilità diminuisce da sinistra a destra in un periodo e aumenta dall'alto al basso in un gruppo (Figura 8A.4).

La polarizzabilità misura la facilità con cui una nuvola elettronica può essere distorta da cariche vicine. Essa è maggiore per gli atomi più pesanti e con più elettroni di un determinato gruppo, come pure per gli ioni negativi, anch'essi ricchi di elettroni (Capitolo 2D). Al contrario, un alto *potere polarizzante*, cioè la capacità di distorcere la nube elettronica di un atomo o di uno ione vicino, è comunemente associato a piccole dimensioni e a una carica positiva elevata. Il legame tra un atomo o uno ione altamente polarizzabile (come lo iodio o lo ione ioduro) e un atomo o uno ione con un alto potere polarizzante (per esempio il berillio) avrà un considerevole carattere covalente.

Riflessione Riuscite a identificare alcune proprietà fisiche associate al carattere ionico e a quello covalente?

Autoesame 8A.1A Quale elemento tra carbonio, alluminio e germanio ha la maggiore polarizzabilità?

[*Risposta*: Germanio]

Autoesame 8A.1B Quale elemento tra ossigeno, gallio e tellurio ha la maggiore affinità elettronica?

Il raggio atomico e la polarizzabilità diminuiscono da sinistra a destra in un periodo e aumentano dall'alto al basso in un gruppo; l'energia di ionizzazione aumenta lungo un periodo e diminuisce lungo un gruppo; l'affinità elettronica e l'elettronegatività sono massime in vicinanza del fluoro.

8A.2 L'andamento di legame

Il numero di legami che un elemento può formare (la sua «valenza») e la natura di tali legami dipendono dalla posizione che l'elemento occupa all'interno della tavola periodica. In genere possiamo prevedere la valenza di un elemento del periodo 2 in base al numero di elettroni presenti nel guscio di valenza e alla regola dell'ottetto. Per esempio il carbonio, con quattro elettroni di valenza, forma di solito quattro legami; l'ossigeno, che invece ha sei elettroni di valenza e quindi necessita di due elettroni per raggiungere l'ottetto, forma tipicamente due legami.

Per via delle sue piccole dimensioni, l'elemento all'inizio di un gruppo ha spesso caratteristiche che lo distinguono dai suoi **congeneri**, cioè dagli altri membri del gruppo. Per esempio, gli elementi del periodo 3 e di quelli successivi hanno accesso a orbitali *d* vuoti, che possono essere usati per espandere il

guscio di valenza. Anche gli elementi situati in basso a sinistra del blocco *p* manifestano valenza variabile e possono formare composti in cui hanno un numero di ossidazione più basso di 2 unità rispetto a quello suggerito dal gruppo di appartenenza (effetto della coppia inerte, Capitolo 1F). I tre punti da ricordare riguardo all'andamento di legame sono dunque i seguenti.

- Gli elementi del periodo 2 di solito obbediscono alla regola dell'ottetto.
- Gli elementi del periodo 3 e di quelli successivi possono espandere il loro guscio di valenza.
- Gli elementi dei periodi 5 e 6 del blocco *p* mostrano valenza variabile (effetto della coppia inerte).

Il raggio dell'atomo consente di prevedere quanti altri atomi potranno legarsi a esso. Uno dei motivi per cui gli atomi piccoli hanno di norma una valenza bassa è che pochi altri atomi possono organizzarsi intorno a essi.

Il piccolo raggio degli atomi del periodo 2 è anche in larga misura responsabile della differenza tra gli elementi del periodo 2 e i loro congeneri.

L'azoto, per esempio, non forma mai pentalogenuri, a differenza del fosforo (Capitolo 2C). Salvo poche eccezioni, solo gli elementi del periodo 2 formano legami multipli con se stessi o con altri elementi dello stesso periodo, perché solo loro sono abbastanza piccoli da permettere ai loro orbitali *p* di dare luogo a una consistente sovrapposizione π (Figura 8A.5).

La valenza e lo stato di ossidazione sono direttamente correlati alla configurazione elettronica del guscio di valenza del gruppo.

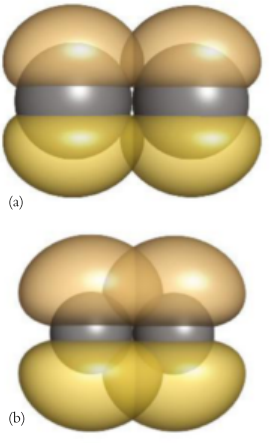


Figura 8A.5 (a) Gli orbitali *p* degli elementi del periodo 3 e di quelli successivi sono tenuti separati dai nuclei degli atomi (in grigio), quindi si sovrappongono molto poco tra loro. (b) Al contrario, gli atomi degli elementi del periodo 2 sono piccoli; di conseguenza, i loro orbitali *p* si possono sovrapporre efficacemente tra loro e con quelli degli elementi dei periodi successivi.

8A.3 L'andamento di idruri e ossidi

L'andamento periodico delle proprietà chimiche degli elementi dei gruppi principali appare evidente confrontando i composti binari che essi formano con determinati elementi. Tutti gli elementi dei gruppi principali, a eccezione dei gas nobili e, in alcuni casi, dell'indio e del tallio, formano composti binari con l'idrogeno. Gli idruri possono essere usati per illustrare l'andamento periodico del legame.

Infatti, la formula dell'**idruro** di un elemento dei gruppi principali è direttamente legata al numero di gruppo e rivela la valenza tipica dell'elemento (Figura 8A.6):

Gruppo	**14**	**15**	**16**	**17**
Elemento	C	N	O	F
Idruro	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Valenza	4	3	2	1

La natura dell'idruro binario dipende dalle caratteristiche dell'elemento legato all'idrogeno (Figura 8A.7). La maggior parte degli elementi dei gruppi 1 e 2 forma composti ionici con l'idrogeno in cui quest'ultimo è presente come ione idruro (H^-). Tali composti ionici si chiamano **idruri salini** (o «idruri simili a sali»). Essi vengono formati da tutti gli elementi del blocco *s*, a eccezione del berillio, e si ottengono scaldando il metallo in atmosfera di idrogeno:

$$2\,K(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,KH(s)$$

Gli idruri salini sono solidi bianchi altofondenti, con una struttura cristallina simile a quella dei corrispondenti alogenuri. Gli idruri dei metalli alcalini, per esempio, possiedono la struttura del salgemma (Figura 3H.28).

Gli **idruri metallici** sono solidi neri, polverulenti, conduttori di elettricità, che si formano scaldando certi metalli del blocco *d* in atmosfera di idrogeno (Figura 8A.8):

$$2\,Cu(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,CuH(s)$$

Poiché gli idruri metallici rilasciano idrogeno (sotto forma di H_2 gassoso) quando vengono scaldati o trattati con acidi, sono attualmente allo studio come possibili mezzi di immagazzinamento e trasporto di idrogeno.

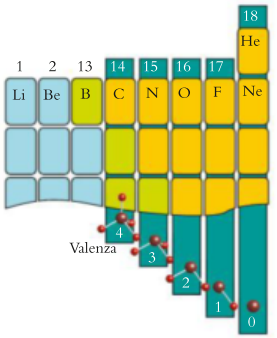


Figura 8A.6 La formula chimica degli idruri degli elementi dei gruppi principali mostra la valenza caratteristica di ciascun gruppo.

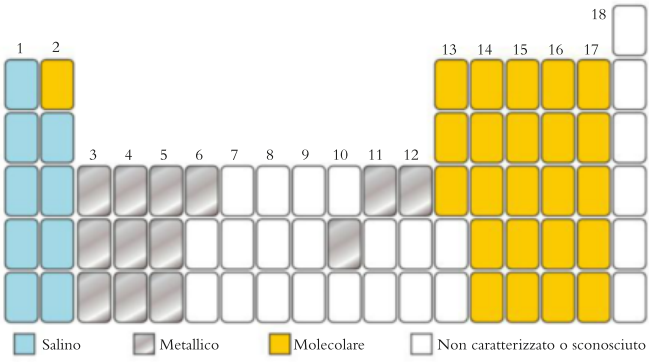


Figura 8A.7 Le diverse classi di composti binari dell'idrogeno e la loro distribuzione lungo la tavola periodica.

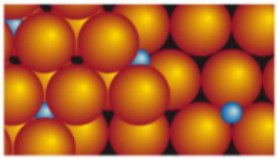


Figura 8A.8 In un idruro metallico i minuscoli atomi di idrogeno (le sfere più piccole) occupano delle lacune, dette interstizi, tra gli atomi di metallo più grandi (sfere grandi).

O Lo xenon forma un ossido, ma solo per via indiretta.

I non metalli formano **idruri molecolari** covalenti, costituiti da molecole distinte. Si tratta di composti volatili, molti dei quali sono acidi di Brønsted. Alcuni sono gassosi, per esempio l'ammoniaca, gli alogenuri di idrogeno (HF, HCl, HBr e HI) e gli idrocarburi più leggeri quali metano ed etano. Gli idruri molecolari liquidi comprendono l'acqua e idrocarburi come ottano e benzene.

In genere (vale a dire con alcune eccezioni) l'andamento che si evince esaminando gli idruri è:

	Blocco *s*	Blocco *d*	Blocco *p*
Tipo	salino	metallico	molecolare

Tutti gli elementi dei gruppi principali, tranne i gas nobili, reagiscono con l'ossigeno; gli ossidi risultanti, al pari degli idruri, rivelano l'andamento periodico delle proprietà degli elementi. L'andamento del tipo di legame va dagli ossidi ionici solubili, a sinistra della tavola periodica, agli ossidi insolubili e altofondenti, a sinistra del blocco *p*, fino agli ossidi molecolari bassofondenti e spesso gassosi, alla destra. Gli elementi metallici a bassa energia di ionizzazione formano comunemente ossidi ionici basici. Gli elementi con energia di ionizzazione intermedia quali il berillio, il boro, l'alluminio e i metalloidi, formano ossidi *anfoteri* (che reagiscono sia con gli acidi sia con le basi); essi non reagiscono né si sciolgono in acqua, ma si sciolgono in una soluzione acquosa acida o basica.

Molti ossidi non metallici sono composti molecolari gassosi, per esempio CO_2, NO e SO_3. La maggior parte di essi può agire da acido di Lewis, in quanto gli atomi di ossigeno elettronegativi sottraggono elettroni all'atomo centrale, permettendogli di agire da accettore di coppia elettronica (Capitolo 6A). Gli ossidi dei non metalli reagiscono con l'acqua formando soluzioni acide, e perciò sono chiamati **anidridi acide**. I comuni acidi da laboratorio HNO_3 e H_2SO_4, per esempio, derivano rispettivamente dalle anidridi N_2O_5 e SO_3. Gli ossidi incapaci di reagire con l'acqua possono essere considerati anch'essi anidridi *formali* di acidi. L'**anidride formale** di un acido è la molecola che si ottiene cancellando gli elementi dell'acqua (H, H e O) dalla formula molecolare dell'acido. Il monossido di carbonio, per esempio, è l'anidride formale dell'acido formico (HCOOH), anche se CO non reagisce con l'acqua fredda dando l'acido.

L'andamento generale degli ossidi da ricordare è:

	Blocco *s*	Blocco *d*	Blocco *p*
Tipo	ionico	ionico	covalente
Carattere acido-base	basico	da basico ad anfotero	da anfotero ad acido

Autoesame 8A.2A Un elemento «E» del periodo 4 forma un idruro molecolare di formula HE. Identificate l'elemento.

[*Risposta*: Bromo]

Autoesame 8A.2B Un elemento «E» del periodo 3 forma un ossido anfotero di formula E_2O_3. Identificate l'elemento.

Gli idruri binari si dividono in salini, metallici e molecolari. Gli ossidi dei metalli tendono a essere ionici e a formare soluzioni acquose basiche. Gli ossidi dei non metalli sono molecolari e costituiscono le anidridi degli acidi.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete visto che le proprietà degli elementi sono correlate alla loro posizione nella tavola periodica. Ciò significa che è possibile prevedere le proprietà di un elemento e il tipo di legame che esso formerà in base alla sua posizione. Gli idruri e gli ossidi degli elementi dei gruppi principali possono essere usati per illustrare la periodicità delle proprietà chimiche.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Predire e spiegare l'andamento delle proprietà degli elementi dei gruppi principali e quello delle formule dei loro ossidi e idruri.
- ☐ **2.** Identificare il tipo di idruro che un determinato elemento tende a formare.
- ☐ **3.** Spiegare la differenza tra le proprietà degli ossidi metallici e quelle degli ossidi non metallici.
- ☐ **4.** Identificare le anidridi acide e scrivere le formule dei corrispondenti acidi.

CAPITOLO 8A Esercizi

Questi esercizi costituiscono anche un ripasso degli argomenti trattati nei Capitoli 1E, 1F e 2D.

8A.1 Indicate l'atomo più grande nelle seguenti coppie: (a) fluoro e azoto; (b) potassio e calcio; (c) gallio e arsenico; (d) cloro e iodio.

8A.2 Indicate l'atomo più grande nelle seguenti coppie: (a) tellurio e stagno; (b) silicio e piombo; (c) calcio e rubidio; (d) germanio e ossigeno.

8A.3 Indicate l'atomo più elettronegativo nelle seguenti coppie: (a) zolfo e fosforo; (b) selenio e tellurio; (c) sodio e cesio; (d) silicio e ossigeno.

8A.4 Indicate l'atomo meno elettronegativo nelle seguenti coppie: (a) calcio e bario; (b) gallio e arsenico; (c) tellurio e zolfo; (d) stagno e germanio.

8A.5 Disponete i seguenti atomi in ordine crescente di energia di prima ionizzazione: ossigeno, tellurio, selenio.

8A.6 Disponete i seguenti atomi in ordine crescente di energia di prima ionizzazione: boro, tallio, gallio.

8A.7 (a) Quale atomo tra bromo e cloro ha la maggiore affinità elettronica? (b) Perché?

8A.8 (a) Quale atomo tra bromo e selenio ha la maggiore affinità elettronica? (b) Perché?

8A.9 (a) Quale delle seguenti specie ha la maggiore polarizzabilità: ione cloruro, atomo di bromo, ione bromuro? (b) Perché?

8A.10 (a) Quale delle seguenti specie ha il maggiore potere polarizzante: ione sodio, atomo di magnesio, ione alluminio? (b) Perché?

8A.11 Quale distanza di legame è più lunga: (a) la distanza Li–Cl nel cloruro di litio o quella K–Cl nel cloruro di potassio; (b) la distanza K–O nell'ossido di potassio o quella Ca–O nell'ossido di calcio?

8A.12 Quale dei seguenti legami vi aspettate sia più lungo: (a) il legame Br—O in BrO^- o quello in BrO_2^-? (b) il legame C—H in CH_4 o il legame Si—H in SiH_4?

8A.13 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la reazione tra potassio e idrogeno.

8A.14 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la reazione tra calcio e idrogeno.

8A.15 Classificate ognuno dei seguenti idruri come salino, molecolare o metallico: (a) LiH; (b) NH_3; (c) HBr; (d) UH_3.

8A.16 Classificate ognuno dei seguenti idruri come salino, molecolare o metallico: (a) B_2H_6; (b) SiH_4; (c) CaH_2; (d) PdH_x, $x < 1$.

8A.17 Per ognuno dei seguenti ossidi dite se il composto è acido, basico o anfotero: (a) NO_2; (b) Al_2O_3; (c) $B(OH)_3$; (d) MgO.

8A.18 Per ognuno dei seguenti ossidi dite se il composto è acido, basico o anfotero: (a) CuO; (b) P_2O_3; (c) ClO_2; (d) GeO_2.

8A.19 Indicate la formula dell'anidride formale di ciascun acido: (a) H_2CO_3; (b) $B(OH)_3$.

8A.20 Indicate la formula dell'anidride formale di ciascun acido: (a) N_2O_5; (b) P_4O_{10}; (c) SeO_3.

CAPITOLO 8B
L'idrogeno

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica? → **Capitolo 8A** Il carattere periodico

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo? → **Capitolo 8B** L'idrogeno

Tenete presente che la maggior parte delle tavole periodiche assegna l'idrogeno o al gruppo 1, o a entrambi i gruppi 1 e 17 (scelta meno comune). Nella tavola periodica a p. XVI l'idrogeno è collocato nella colonna del gruppo 1 ma, proprio per sottolinearne la peculiarità, la sua casella è separata dalle altre con una riga spessa di colore azzurro.

L'idrogeno è considerato il combustibile del futuro, perché brucia in modo pulito ed è disponibile in abbondanza sulla Terra (sotto forma di composto). L'elemento occupa un posto a sé stante nella tavola periodica. Pur possedendo la stessa configurazione elettronica degli elementi del gruppo 1, ns^1, e formando ioni +1, l'idrogeno presenta poche altre somiglianze con i metalli alcalini. L'idrogeno è un non metallo che assomiglia agli alogeni: ha bisogno di un solo elettrone per completare la configurazione elettronica di valenza, può formare ioni −1, ed esiste sotto forma di molecole biatomiche (H_2). Esso mostra, però, proprietà chimiche molto diverse da quelle degli alogeni e, non inserendosi nettamente in alcun gruppo di elementi, in questo libro non lo si assegna.

8B.1 L'elemento

L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo, in quanto costituisce l'89% di tutti gli atomi esistenti. I suoi atomi si formarono nei primissimi secondi dopo il Big Bang, l'evento che segnò la nascita dell'universo. Tuttavia, sulla Terra l'idrogeno libero è scarso, perché le molecole di H_2, essendo molto leggere, si muovono a velocità talmente elevate da riuscire a sfuggire alla gravità terrestre. La Figura 8B.1 mostra l'abbondanza degli elementi in tre ambienti: l'universo, la crosta terrestre e il corpo umano.

Riflessione Quali sono i fattori responsabili della diversa abbondanza di queste fonti?

La maggior parte dell'idrogeno terrestre è presente sotto forma di acqua, contenuta negli oceani o intrappolata nei minerali e nelle argille. L'idrogeno si trova anche negli idrocarburi che costituiscono i **combustibili fossili**: carbone, petrolio e gas naturale. Per liberare idrogeno da questi composti occorre energia e una delle sfide da vincere per poter usare l'idrogeno come combustibile consiste nel produrre il gas impiegando meno energia di quella liberata dalla sua combustione.

L'idrogeno brucia senza inquinare l'aria o contribuire significativamente all'effetto serra, perché l'acqua è il suo unico prodotto di combustione (Scheda 8B.1). Petrolio, carbone e gas naturale stanno diventando sempre più rari, mentre negli oceani c'è acqua sufficiente a generare tutto l'idrogeno di cui potremo avere mai bisogno. L'idrogeno si ottiene per elettrolisi dell'acqua, ma il processo risulta economico soltanto se l'elettricità costa poco. Attualmente, i chimici sono alla ricerca di metodi per sfruttare la luce solare al posto di altri combustibili in modo da promuovere la reazione di scissione dell'acqua, cioè la decomposizione fotochimica dell'acqua nei suoi elementi:

reazione di scissione dell'acqua: $2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{luce}} 2\,H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta G° = +474\ \text{kJ}$

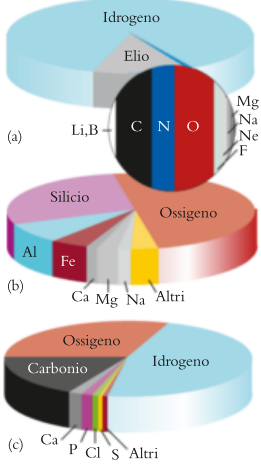


Figura 8B.1 I grafici riportano l'abbondanza relativa degli elementi principali (a) nell'universo («abbondanza cosmica»), (b) nella crosta terrestre e (c) nel corpo umano.

SCHEDA 8B.1 Che cosa ha a che fare questo con… l'ambiente

L'effetto serra • Il sole si comporta come un corpo nero (Capitolo 1B), emettendo radiazioni con un picco di intensità a 500 nm, nella regione visibile dello spettro. Circa il 55% della radiazione solare che cade sulla Terra viene respinto per riflessione o consumato in processi naturali. Il restante 45% si trasforma in agitazione termica (calore). Anche la Terra si comporta parzialmente come un corpo nero e, quindi, irradia energia. Poiché la temperatura della Terra è inferiore a quella del Sole, la maggior parte dell'energia irradiata cade nella regione infrarossa dello spettro, con lunghezze d'onda comprese tra 4 e 50 μm.

L'*effetto serra* è la cattura di tale radiazione infrarossa da parte di alcuni gas dell'atmosfera. Questo effetto riscalda la Terra come se l'intero pianeta fosse racchiuso in un'enorme serra[1]. Ossigeno e azoto, che costituiscono grosso modo il 99% dell'atmosfera, non sono capaci di assorbire la radiazione infrarossa. Il vapore acqueo e la CO_2, invece, assorbono nell'infrarosso e, pur costituendo solo l'1% circa dell'atmosfera, catturano una quantità di radiazione sufficiente a innalzare la temperatura della Terra di 33 °C. Senza questo effetto serra naturale, la temperatura superficiale media della Terra sarebbe inferiore al punto di congelamento dell'acqua.

I principali gas a effetto serra sono il vapore acqueo, il diossido di carbonio, il metano, l'ossido di diazoto (protossido di azoto), l'ozono e alcuni clorofluorocarburi. Il più importante di questi gas è l'acqua, che assorbe fortemente intorno a 6,3 μm e a lunghezze d'onda superiori a 12 μm, come appare nella **Figura 1**. Il diossido di carbonio atmosferico, invece, assorbe circa la metà della radiazione infrarossa di lunghezza d'onda 14-16 μm. Si ritiene che la concentrazione di vapore acqueo nell'atmosfera sia rimasta costante nel tempo, mentre quella di altri gas serra sia in aumento. Dall'anno 1000 fino al 1750 circa, la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera è rimasta pressoché stabile intorno a 280 ± 10 parti per milione in volume (ppmv). Da allora, questa concentrazione è aumentata a circa 400 ppmv nel 2014 (**Figura 2**). La concentrazione di metano (CH_4) è più che raddoppiata durante lo stesso periodo, raggiungendo il livello più alto degli ultimi 160 000 anni. Lo studio delle sacche di aria all'interno dei ghiacci prelevati dall'Antartide mostra che esiste una buona correlazione tra il cambiamento di concentrazione atmosferica di diossido di carbonio e metano negli ultimi 160 000 anni e il cambiamento della temperatura superficiale globale. L'aumento della concentrazione di CO_2 e metano desta quindi preoccupazione.

Da dove proviene la CO_2 in più? Essa deriva principalmente dalle attività umane. Una piccola parte viene prodotta dalla decomposizione termica del calcare ($CaCO_3$) durante la fabbricazione del cemento (vedi Capitolo 3I). Grandi quantità di CO_2 si liberano nell'atmosfera in seguito alla deforestazione, che comporta l'incendio di grandi aree di alberi e vegetazione. La maggior parte, però, deriva dalla combustione di combustibili fossili, che ha avuto inizio su vasta scala dopo il 1850 ed è aumentata di circa il 100% dal 1970 al 2014. Il metano in più deriva principalmente dall'industria petrolifera e dall'agricoltura.

Fino al 2000 la temperatura della superficie terrestre è aumentata al ritmo di circa 0,2 °C ogni dieci anni (**Figura 3**). Nonostante la temperatura stia ora aumentando più lentamente, se si mantengono gli attuali tassi di crescita della popolazione e di consumo di energia, intorno alla metà del ventunesimo secolo la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera sarà raddoppiata rispetto al valore che aveva prima della rivoluzione industriale.

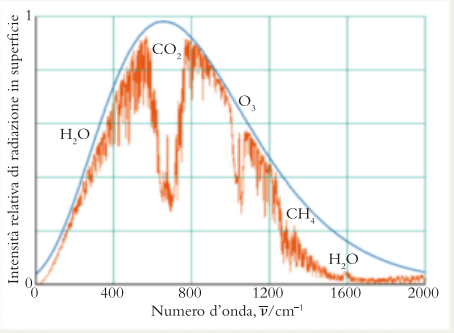


Figura 1 La linea liscia mostra l'intensità della radiazione infrarossa a vari numeri d'onda che verrebbe persa dalla Terra in assenza di gas a effetto serra. La linea frastagliata è l'intensità della radiazione effettivamente emessa.

Quali sono le conseguenze prevedibili di questo raddoppio della concentrazione di CO_2? Il Comitato intergovernativo sui cambiamenti climatici (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) nel 2014 ha stimato che intorno all'anno 2100 la Terra avrà subito un aumento di temperatura compreso tra 3,7 e 4,8 °C, con il conseguente innalzamento del livello dei mari di 0,5-0,9 m. Un aumento di 4,8 °C può non sembrare elevato, ma la temperatura durante l'ultima era glaciale era di soli 6 °C inferiore a quella odierna. Inoltre, la *velocità* di cambiamento della temperatura sarà verosimilmente più alta di qualsiasi altra riferibile agli ultimi 10 000 anni.

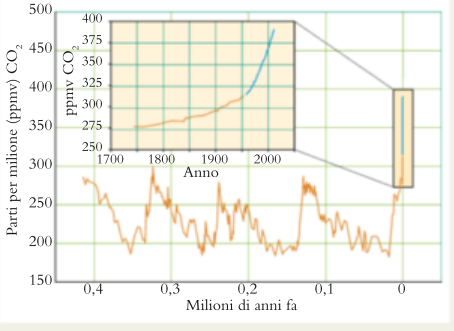


Figura 2 Concentrazione di diossido di carbonio nell'atmosfera negli ultimi 400 000 anni. La linea arancione rappresenta la concentrazione atmosferica di CO_2 determinata da campioni di carote di ghiaccio prelevate in Antartide. La linea blu mostra la concentrazione atmosferica di CO_2 misurata all'osservatorio Mauna Loa nelle Hawaii.

1. In realtà, il meccanismo di isolamento termico in una serra è diverso. Il vetro non solo impedisce la fuga della radiazione infrarossa, ma trattiene anche l'aria calda all'interno.

(*segue*)

SCHEDA 8B.1 (*continua*)

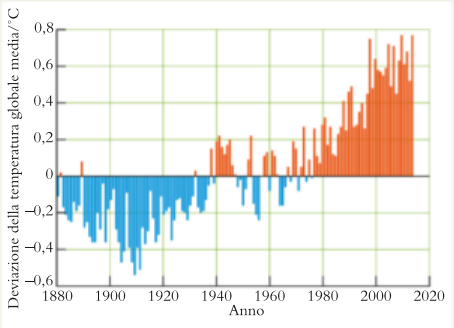


Figura 3 Deviazione della temperatura globale annuale dal 1880 al 2014 rispetto alla temperatura globale media del diciannovesimo secolo. Per maggiori informazioni, vedi http://www.ncdc.noaa.gov/cag/time-series/global.

I rapidi cambiamenti climatici possono provocare siccità e tempeste, con effetti nocivi su molti ecosistemi terrestri. Le proiezioni teoriche della concentrazione atmosferica di CO_2 nei prossimi 200 anni parlano di un aumento galoppante. Soltanto la metà circa della CO_2 messa in circolo dagli uomini può essere riassorbita dai sistemi naturali della Terra; l'altra metà va da aumentare la concentrazione atmosferica di circa 1,5 ppmv all'anno. Da questi fatti è possibile trarre due conclusioni. Innanzitutto, anche riducendo l'emissione di CO_2 alla quantità emessa nel 1990 e mantenendola costante a quel livello, la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera continuerebbe ad aumentare di circa 1,5 ppmv all'anno per tutto il secolo. In secondo luogo, per mantenere costante la concentrazione di CO_2 al livello attuale di 400 ppmv, dovremmo ridurre immediatamente il consumo dei combustibili fossili di circa il 50%.

Alcune alternative ai combustibili fossili, tra le quali l'idrogeno, vengono esplorate nella scheda 4D.1. Il carbone, essendo carbonio, può essere trasformato in combustibili con un minor contenuto di carbonio. La sua trasformazione in metano (CH_4), per esempio, ridurrebbe le emissioni di CO_2 per unità di energia. Si può anche operare sulla natura accelerando l'assorbimento di carbonio attraverso il ciclo del carbonio, che è un processo naturale.

Una delle soluzioni proposte, per esempio, consiste nel pompare la CO_2 dei gas di scarico nelle profondità degli oceani, dove si scioglierebbe formando acido carbonico e ioni bicarbonato. Il diossido di carbonio può anche essere eliminato dai gas di scarico delle centrali elettriche facendo passare questi gas attraverso una sospensione acquosa di silicato di calcio per generare prodotti solidi innocui:

$$2\,CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(s)$$

Esercizi correlati: 8.25–8.27

Ulteriori letture

P. Cox e C. Jones, "Climate change: Illuminating the modern dance of climate and CO_2," *Science*, vol. 321, 2008, pagg. 1642–1644.
Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*, IPCC, 2014, http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/.
S. K. Ritter, S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti e P. Friedlingstein, "Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions," *Proceedings of the National Academy of Sciences,* vol. 106, 2009, pagg. 1704–1709.

Autoesame 8B.1A Supponete di aver reso spontanea la reazione di scissione dell'acqua accoppiandola a un impianto idroelettrico. Quale massa d'acqua dovrebbe cadere da un'altezza di 10 m per azionare le turbine e fornire abbastanza energia da produrre 1,0 mol H_2? *Suggerimento*: usate la formula *mgh* per calcolare l'energia di un corpo di massa *m* che cade da un'altezza *h*.

[*Risposta*: 2,4 t]

Autoesame 8B.1B (a) Quale quantità (in moli) di fotoni ultravioletti è necessaria per produrre 1 mol H_2 nella stessa reazione? Assumete $\lambda = 250$ nm. (b) Se la sorgente genera $1{,}0 \times 10^{14}$ fotoni in 1 s, per quanto tempo deve essere irradiata l'acqua?

Nell'industria, l'idrogeno si ottiene in gran parte come sottoprodotto della raffinazione del petrolio, grazie a due reazioni catalitiche consecutive. La prima è una **reazione di reforming**, nella quale gli idrocarburi e il vapore acqueo vengono trasformati in ossido di carbonio e idrogeno su un catalizzatore al nichel:

$$\text{Reazione di reforming: } CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Ni} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

La miscela di prodotti, detta **gas di sintesi**, costituisce il punto di partenza per la fabbricazione di numerosi altri composti, per esempio il metanolo. La reazione di reforming è seguita dalla **reazione di spostamento**, in cui l'ossido di carbonio reagisce ulteriormente con l'acqua:

$$\text{Reazione di spostamento: } CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Fe/Cu} CO_2(g) + H_2(g)$$

Tabella 8B.1

Proprietà fisiche dell'idrogeno

Configurazione elettronica di valenza: $1s^1$
*Forma normale**: gas incolore e inodore

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Abbondanza/%	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità†/ ($g \cdot L^{-1}$)
1	idrogeno	H	1,008	99,98	−259 (14 K)	−253 (20 K)	0,089
1	deuterio	^{2}H o D	2,014	0,02	−254 (19 K)	−249 (24 K)	0,18
1	trizio	^{3}H o T	3,016	radioattivo	−252 (21 K)	−248 (25 K)	0,27

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.
† A 25 °C e 1 atm.

In laboratorio, l'idrogeno può essere preparato in piccole quantità riducendo gli ioni idrogeno di un acido forte (per esempio l'acido cloridrico) con un metallo a potenziale standard negativo come lo zinco:

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

L'idrogeno è un gas incolore, inodore e insapore (Tabella 8B.1). Le molecole di H_2, essendo piccole e apolari, possono attrarsi a vicenda solo mediante debolissime forze di London. Di conseguenza, l'elemento condensa allo stato liquido solo se viene raffreddato a una temperatura molto bassa (20 K a 1 atm). Una proprietà fisica sorprendente dell'idrogeno liquido è la sua bassissima densità (0,070 $g \cdot cm^{-3}$), inferiore a un decimo di quella dell'acqua (Figura 8B.2). Tale bassa densità fa dell'idrogeno un combustibile leggerissimo. Esso possiede la più alta entalpia specifica (entalpia di combustione per grammo) tra tutti i combustibili noti, perciò viene usato assieme all'ossigeno liquido per alimentare i motori principali delle navette spaziali.

Ogni anno, circa la metà delle 0,3 Mt (3×10^8 kg) di idrogeno utilizzate dall'industria viene trasformata in ammoniaca con il processo Haber (Capitolo 5J) e, attraverso le reazioni di questa sostanza, l'idrogeno si apre la strada verso altri importanti composti azotati quali l'idrazina e la sodioammide (Capitolo 8G).

L'idrogeno è un sottoprodotto della raffinazione dei combustibili fossili ed è ottenuto anche dall'elettrolisi dell'acqua. Presenta bassa densità e deboli forze intermolecolari.

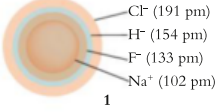


Figura 8B.2 I due cilindri graduati contengono la stessa massa di liquido. Quello di sinistra contiene circa 10 mL di acqua, quello di destra idrogeno liquido a −253 °C, che è denso un decimo dell'altro e di conseguenza occupa circa 100 mL. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

8B.2 I composti dell'idrogeno

L'idrogeno è un elemento insolito perché può formare sia il catione (H^+), come i metalli alcalini, sia l'anione (H^-), come gli alogeni. Inoltre, poiché ha un'elettronegatività intermedia (2,2 sulla scala di Pauling) può formare legami covalenti con i non metalli e i metalloidi. Dato che l'idrogeno è in grado di formare composti con molti elementi (Tabella 8B.2; vedi anche Capitolo 8A), la maggior parte dei suoi composti verrà discussa quando verranno trattati gli altri elementi.

Lo ione idruro (H^-) è grande, avendo un raggio di 154 pm (**1**) intermedio tra quello degli ioni fluoruro e quello degli ioni cloruro. A causa del grande raggio di questo ione bielettronico, l'unica carica positiva del nucleo riesce a malapena a tenere sotto controllo gli elettroni, rendendo lo ione altamente polariz-



1

Tabella 8B.2

Proprietà chimiche dell'idrogeno

Reagente	Reazione con l'idrogeno
Metalli del gruppo 1 (M)	$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s)$
Metalli del gruppo 2 (M, tranne Be o Mg)	$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)$
Alcuni metalli del blocco *d* (M)	$2\,M(s) + x\,H_2(g) \longrightarrow 2\,MH_x(s)$
Ossigeno	$O_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
Azoto	$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
Alogeno (X_2)	$X_2(g, l, s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g)$

zabile e contribuendo al carattere covalente dei suoi legami con i cationi. I due elettroni dello ione H^- sono trattenuti così debolmente che vengono facilmente perduti. Di conseguenza, gli idruri ionici sono potenti agenti riducenti, con $E°(H_2/H^-) = -2{,}25\,V$. Tale valore si avvicina al potenziale standard della coppia Na^+/Na ($E° = -2{,}71\,V$), per cui gli ioni idruro, al pari del sodio metallico, reagiscono con l'acqua non appena vengono a contatto con essa:

$$NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Poiché questa reazione produce idrogeno, gli idruri salini sono potenzialmente utili come fonti trasportabili di idrogeno combustibile.

Nei composti contenenti un legame N—H, O—H e F—H, nei quali l'idrogeno è legato a un atomo fortemente elettronegativo, l'atomo di idrogeno può partecipare a un *legame a idrogeno* (Capitolo 3F). Il legame a idrogeno ha circa il 5% della forza di un legame covalente tra gli stessi tipi di atomi, ma è circa dieci volte più forte di altre interazioni molecolari. Per esempio, l'entalpia del legame O—H è 463 $kJ·mol^{-1}$, mentre quella del legame a idrogeno O—H···O vale circa 20 $kJ·mol^{-1}$. Esistono diversi modelli di legame a idrogeno; il più semplice consiste in una interazione elettrostatica tra la carica parziale positiva dell'atomo di idrogeno e la carica parziale negativa dell'atomo di un'altra molecola, come in $O—H^{\delta+\cdots\delta-}O$.

Riflessione Il deuterio (^2H) differisce da ^1H per la massa del nucleo. Riuscite a intuire in che modo tale differenza influenza le proprietà del deuterio e quelle dei suoi composti?

Autoesame 8B.2A Quali proprietà dell'idrogeno depongono contro la sua classificazione come elemento del gruppo 17?
[*Risposta*: L'idrogeno non ha elettroni *p* e ha una bassissima affinità elettronica]

Autoesame 8B.2B Quali proprietà dell'idrogeno depongono contro la sua classificazione come elemento del gruppo 1?

Lo ione idruro ha un raggio grande ed è altamente polarizzabile. Gli idruri ionici sono potenti agenti riducenti. L'idrogeno può formare legami a idrogeno con le coppie solitarie di elettroni su elementi altamente elettronegativi.

CAPITOLO 8B Esercizi

8B.1 Esistono prove sperimentali a favore dell'idea che l'idrogeno dovrebbe essere classificato come membro del gruppo 1? Fornitele.

8B.2 Esistono prove chimiche a favore dell'idea che l'idrogeno dovrebbe essere classificato come membro del Gruppo 17? Fornitele.

8B.3 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per (a) l'idrogenazione dell'etino (acetilene, C_2H_2) a etene (C_2H_4) a opera dell'idrogeno (indicate il numero di ossidazione degli atomi di carbonio del reagente e del prodotto); (b) la reazione di spostamento; (c) la reazione tra idruro di bario e acqua.

8B.4 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per (a) la reazione tra idruro di sodio e acqua; (b) la formazione del gas di sintesi; (c) l'idrogenazione dell'etene ($H_2C{=}CH_2$), indicando il numero di ossidazione degli atomi di carbonio nel reagente e nel prodotto; (d) la reazione tra magnesio e acido cloridrico.

8B.5 Identificate i prodotti e formulate l'equazione chimica bilanciata per la reazione dell'idrogeno con: (a) cloro; (b) sodio; (c) fosforo; (d) rame metallico.

8B.6 Identificate i prodotti e scrivete l'equazione chimica bilanciata per la reazione dell'idrogeno con: (a) azoto; (b) fluoro; (c) cesio; (d) ioni rame(II).

8B.7 L'entalpia di dissociazione dei legami a idrogeno, $\Delta H_{\text{legameH}}$, è una misura della loro forza.
Spiegate l'andamento dei dati relativi alle seguenti sostanze pure in fase gassosa:

Sostanza	NH_3	H_2O	HF
$\Delta H_{\text{legameH}}/(kJ·mol^{-1})$	17	25	29

8B.8 L'acido metanoico (acido formico), HCOOH, forma dimeri in fase gassosa. Spiegate il motivo di tale comportamento.

CAPITOLO **8C**

Il gruppo 1: i metalli alcalini

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica?

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo?

Capitolo 8A Il carattere periodico → **Capitolo 8C** Il gruppo 1: i metalli alcalini

I membri del gruppo 1 sono detti *metalli alcalini*. Questi elementi hanno proprietà chimiche uniche e sorprendentemente simili; sussistono però sottili differenze, alcune delle quali sono alla base di una delle più raffinate manifestazioni della materia: il pensiero. Il nostro pensiero, che si basa sulla trasmissione di segnali lungo i neuroni, si forma grazie all'azione degli ioni sodio e potassio, e alla loro migrazione accuratamente regolata attraverso le membrane. Persino per apprendere le proprietà del sodio e del potassio, dunque, dobbiamo servirci di essi nel nostro cervello.

La configurazione elettronica esterna dei metalli alcalini è ns^1, dove n è il numero del periodo. Le loro proprietà fisiche e chimiche sono dominate dalla facilità con cui l'unico elettrone di valenza può essere rimosso (Tabella 8C.1).

Tabella 8C.1

Elementi del gruppo 1

Nome comune: metalli alcalini
Configurazione elettronica di valenza: ns^1
Forma normale*: metalli teneri grigio-argentei

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g \cdot cm^{-3}$)
3	litio	Li	6,94	181	1347	0,53
11	sodio	Na	22,99	98	883	0,97
19	potassio	K	39,10	64	774	0,86
37	rubidio	Rb	85,47	39	688	1,53
55	cesio	Cs	132,91	28	678	1,87
87	francio	Fr	(223)	27	677	—

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.

8C.1 Gli elementi del gruppo 1

Gli elementi del gruppo 1 sono tutti teneri e lucenti (Figura 8C.1). Litio, sodio e potassio sono gli unici metalli meno densi dell'acqua. Come spiegato nel Capitolo 3H, in un solido metallico i cationi sono tenuti insieme da un «mare» di elettroni che li tiene insieme. Poiché il guscio di valenza è costituito da un unico elettrone, il legame nello stato metallico è debole, e porta a punti di fusione e di ebollizione bassi che decrescono scendendo lungo il gruppo (Figura 8C.2). Il cesio, che fonde a 28 °C, è a malapena solido a temperatura ambiente. Il litio è il metallo alcalino più duro, ma è più tenero del piombo. Il francio è un elemento raro e fortemente radioattivo del quale si sa ben poco.

Fra tutti i metalli, quelli alcalini sono i più reattivi e difficili da estrarre. Si ossidano così facilmente da non essere reperibili in natura allo stato libero né estraibili dai rispettivi composti con i riducenti chimici ordinari. Vengono ottenuti allo stato puro per elettrolisi dei loro sali fusi, come nel processo Downs (Capitolo 6O) o, nel caso del potassio, esponendo il cloruro di potassio fuso ai vapori di sodio:

$$KCl(l) + Na(g) \xrightarrow{750\ °C} NaCl(s) + K(g)$$



(a) (b) (c) (d)

Figura 8C.1 I metalli alcalini del gruppo 1: (a) litio; (b) sodio; (c) potassio; (d) rubidio e cesio. Il francio non è mai stato isolato in quantità visibili. I primi tre elementi sono stati tagliati di fresco e si sono corrosi rapidamente a contatto con l'aria umida; rubidio e cesio sono ancora più reattivi, quindi devono essere conservati (e fotografati) in contenitori sigillati e privi di aria. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

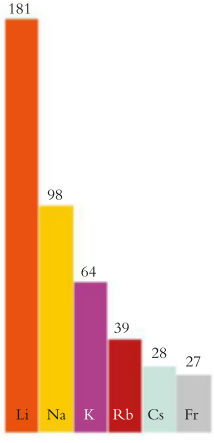


Figura 8C.2 Il punto di fusione dei metalli alcalini diminuisce scendendo lungo il gruppo. I valori numerici qui riportati sono in gradi Celsius.

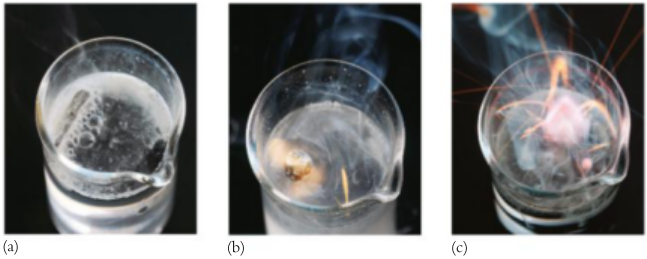
La costante di equilibrio di questa reazione non è particolarmente favorevole, ma la reazione avanza verso destra perché il potassio è più volatile del sodio; in questo modo, il suo vapore viene allontanato dal calore e condensato in un recipiente di raccolta.

Il litio conobbe un uso diffuso solo nel secondo dopoguerra, quando furono inventate le armi termonucleari (Capitolo 10C). Questa applicazione ha avuto effetto sulla massa molare dell'elemento, perché tali armi richiedono esclusivamente il litio-6; di conseguenza, è aumentata la percentuale di litio-7 e, dunque, anche la massa molare del litio reperibile in commercio. Un utilizzo crescente di questo metallo riguarda la fabbricazione di batterie ricaricabili agli ioni litio. Poiché il litio ha il potenziale standard più negativo di tutti gli elementi, può produrre un potenziale elevato se usato nelle celle galvaniche. Inoltre, data la bassissima densità del metallo, le batterie agli ioni litio sono molto leggere.

I metalli alcalini hanno una bassa energia di prima ionizzazione, per cui nei loro composti esistono sotto forma di cationi a carica singola, come Na^+. L'energia di ionizzazione è così bassa che il potenziale standard dei metalli alcalini è sempre negativo. Tuttavia, $E°(M^+/M)$ non varia regolarmente lungo il gruppo come accade per l'energia di ionizzazione. Ciò accade perché, nel determinare il valore di $E°(M^+/M)$, entrano in gioco diversi fattori come l'energia reticolare del solido, l'energia di idratazione degli ioni e alcuni effetti entropici. In ogni caso, il potenziale standard altamente negativo dei metalli alcalini li rende agenti fortemente riducenti, in grado di reagire con l'acqua:

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

Questa reazione diventa sempre più vigorosa man mano che si scende lungo il gruppo (**Figura 8C.3**): con sodio e potassio fa infiammare l'idrogeno che si forma, mentre con rubidio e cesio può originare pericolose esplosioni. Questi ultimi due metalli sono più densi dell'acqua, per cui affondano e reagiscono sotto la superficie; in tal caso, l'idrogeno gassoso rapidamente sviluppato forma un'onda d'urto capace di mandare in frantumi la vetreria. Tra i metalli del gruppo 1, il li-



(a) (b) (c)

Figura 8C.3 I metalli alcalini reagiscono con l'acqua producendo idrogeno gassoso e una soluzione di idrossido del metallo. (a) Il litio reagisce lentamente. (b) Il sodio reagisce così vigorosamente che il calore liberato fa fondere il metallo non ancora reagito e infiamma l'idrogeno. (c) Il potassio reagisce ancora più vigorosamente. (© 1994 Richard Megna-Fundamental Photographs.)



Figura 8C.4 I vortici azzurri si formano in seguito all'aggiunta di piccoli frammenti di sodio, che si sciolgono rapidamente nell'ammoniaca liquida presente nel pallone. (© 1994 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

tio è il meno reattivo verso l'acqua a causa della grande forza che tiene uniti gli atomi tra loro. Il litio allo stato fuso, però, è uno dei metalli più attivi conosciuti.

I metalli alcalini cedono il proprio elettrone di valenza anche quando si sciolgono in ammoniaca liquida, ma il risultato è diverso. Invece di ridurre l'ammoniaca, gli elettroni occupano cavità formate da gruppi di molecole di NH_3, fornendo *soluzioni metallo-ammoniacali* di colore blu-inchiostro (**Figura 8C.4**). Tali soluzioni di elettroni solvatati (e cationi metallici) sono spesso usate per ridurre i composti organici. All'aumentare della concentrazione di metallo, le soluzioni passano dal blu al bronzo metallico, e cominciano a condurre l'elettricità come i metalli liquidi.

Riflessione Supponete di agitare una di queste soluzioni di colore bronzo. Vi aspettate che la conduttività elettrica cambi?

I metalli alcalini reagiscono direttamente con quasi tutti i non metalli, a eccezione dei gas nobili. Tuttavia, solo il litio reagisce con l'azoto, che viene ridotto a ione nitruro:

$$6\ Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\ Li_3N(s)$$

Il prodotto principale della reazione dei metalli alcalini con l'ossigeno varia sistematicamente lungo il gruppo (**Figura 8C.5**). Il litio forma principalmente l'ossido (Li_2O); il sodio forma prevalentemente il perossido di sodio giallo pallidissimo (Na_2O_2), che contiene lo ione perossido (O_2^{2-}); il potassio fornisce principalmente il superossido (KO_2), che contiene lo ione superossido (O_2^-).



Figura 8C.5 Reagendo con l'ossigeno i metalli alcalini danno una miscela di prodotti, ma il litio fornisce principalmente l'ossido (a sinistra), il sodio il perossido giallo pallidissimo (al centro) e il potassio il superossido giallo (a destra). (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Autoesame 8C.1A Scrivete l'equazione chimica per la reazione tra litio e ossigeno.

[*Risposta*: $4\ Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ Li_2O(s)$]

Autoesame 8C.1B Scrivete l'equazione chimica per la reazione tra potassio e ossigeno.

I metalli alcalini sono altamente reattivi e perciò si presentano in genere come cationi a carica singola. Reagiscono con l'acqua con vigore crescente scendendo lungo il gruppo.

8C.2 I composti di litio, sodio e potassio

Il litio è il tipico elemento di testa di un gruppo, in quanto differisce significativamente dai suoi congeneri. Tale diversità è dovuta in parte alle piccole di-

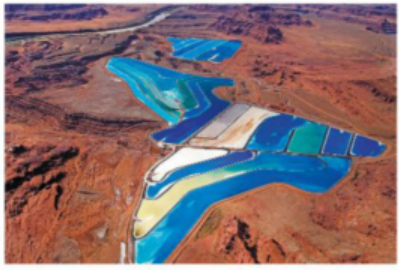


Figura 8C.6 Un bacino di evaporazione. Il colore blu è dovuto a un colorante aggiunto all'acqua salata per aumentare l'assorbimento del calore e, di conseguenza, accelerare l'evaporazione. (Pete McBride/ National Geographic Creative.)

mensioni del catione Li^+, che gli conferiscono un elevato potere polarizzante e, quindi, la tendenza a formare legami ad accentuato carattere covalente. Un'ulteriore conseguenza delle piccole dimensioni di Li^+ è l'intensa interazione ione-dipolo, che porta molti sali di litio a formare idrati in cui le molecole di H_2O sono raggruppate attorno allo ione Li^+.

I composti del litio sono usati nelle ceramiche, nei lubrificanti e in medicina. Piccole dosi di carbonato di litio costituiscono un rimedio efficace per i disturbi bipolari (maniaco-depressivi), anche se non è ancora chiara la ragione. I saponi al litio – sali di litio di acidi carbossilici a catena lunga – sono usati come addensanti nei grassi lubrificanti per le applicazioni a temperatura elevata, perché presentano un punto di fusione più alto rispetto ai tradizionali saponi al sodio o al potassio.

Riflessione Perché i saponi al litio hanno un punto di fusione più alto di quelli al sodio?

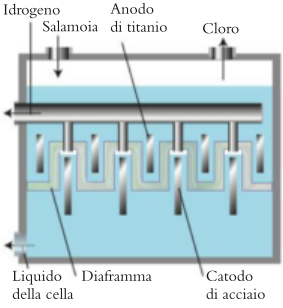


Figura 8C.7 Cella a diaframma per la produzione elettrolitica di idrossido di sodio a partire dalla salamoia (soluzione acquosa di cloruro di sodio), rappresentata in azzurro. Il diaframma impedisce che il cloro formatosi agli anodi di titanio si mescoli con l'idrogeno e l'idrossido di sodio prodotti ai catodi di acciaio. Il liquido residuo della cella viene estratto e l'acqua viene fatta evaporare parzialmente. Il cloruro di sodio non trasformato cristallizza, mentre l'idrossido di sodio resta in soluzione.

Due fattori che conferiscono importanza ai composti del sodio sono il basso costo e l'elevata solubilità in acqua. Il cloruro di sodio viene estratto facilmente come salgemma, che è appunto un deposito di cloruro di sodio lasciato dall'evaporazione di antichi oceani; lo si ottiene anche nelle saline dall'evaporazione dell'acqua del mare e dei laghi salati (**Figura 8C.6**). Il cloruro di sodio è usato in grandi quantità per produrre elettroliticamente cloro e idrossido di sodio dalla salamoia (acqua salata).

L'idrossido di sodio (NaOH) è un solido bianco, corrosivo, tenero e di consistenza cerosa che si trova in commercio come liscivia. Nell'industria serve come materia prima poco costosa per produrre gli altri sali di sodio. Il consumo di elettricità richiesto dall'elettrolisi della salamoia nel *processo cloro-alcali* è secondo solamente a quello necessario per estrarre l'alluminio dai corrispondenti minerali. Il processo produce cloro e idrogeno gassosi, assieme a idrossido di sodio acquoso (**Figura 8C.7**). L'equazione ionica netta è:

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{elettrolisi}} Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

L'idrogenocarbonato di sodio ($NaHCO_3$) è detto comunemente *bicarbonato di sodio*. La lievitazione degli impasti da cucina si basa sulla reazione tra lo ione bicarbonato e un acido debole (HA):

$$HCO_3^-(aq) + HA(aq) \longrightarrow A^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Il gas, sviluppandosi, rigonfia e innalza la pasta. Gli acidi deboli provengono spesso dalla ricetta, per esempio l'acido lattico dal latte acido, l'acido citrico dai limoni o l'acido acetico dall'aceto. Il *lievito in polvere* contiene appunto un acido debole solido (spesso una miscela di fosfato di calcio e solfato di sodio e alluminio) e il bicarbonato, per cui, all'aggiunta di acqua, libera CO_2.

Il carbonato di sodio decaidrato ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) era un tempo largamente usato come *soda* per le pulizie. Talora lo si aggiunge all'acqua per far precipitare gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} sotto forma di carbonato, come in

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2+}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

e per fornire un ambiente basico che aiuta a rimuovere l'unto dai tessuti. Il carbonato di sodio anidro, la comune *soda*, trova impiego in grandi quantità nell'in-

dustria del vetro come fonte di ossido di sodio, poiché si decompone in questo composto per effetto del riscaldamento (vedi l'«Interludio» a p. 257).

Riflessione Perché il carbonato di calcio è molto meno solubile del carbonato di sodio?

I composti del potassio sono simili a quelli del sodio. I principali minerali di potassio sono la *carnallite* ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$) e la *silvite* (KCl), che viene incorporata direttamente in alcuni fertilizzanti come fonte di potassio. Generalmente i composti del potassio sono più costosi dei corrispondenti composti del sodio, ma in certe applicazioni i loro vantaggi prevalgono sulla spesa. Per esempio, il nitrato di potassio (KNO_3) per riscaldamento libera ossigeno secondo la reazione:

$$2\ KNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ KNO_2(s) + O_2(g)$$

ed è utilizzato per facilitare l'accensione dei fiammiferi. È meno igroscopico (cioè assorbe meno acqua) dei corrispondenti composti del sodio, perché il catione potassio, essendo più voluminoso, si idrata meno.

Autoesame 8C.2A Con l'aiuto della Tabella 6M.1 determinate la minima differenza di potenziale che occorre applicare in condizioni standard per effettuare il processo cloro-alcali.

[*Risposta*: 2,2 V]

Autoesame 8C.2B Al pari di KO_2, il superossido di cesio (CsO_2) può servire a eliminare il CO_2 esalato col respiro e a generare ossigeno dall'acqua. Spiegate perché nelle navi spaziali si preferisce a tale scopo KO_2.

Il litio assomiglia al magnesio, e i suoi composti mostrano carattere covalente. I composti del sodio sono idrosolubili, abbondanti e poco costosi. I composti del potassio sono generalmente meno igroscopici di quelli del sodio.

CAPITOLO 8C Esercizi

8C.1 Spiegate perché le proprietà fisiche e chimiche del litio si differenziano da quelle degli altri elementi del gruppo 1. Fornite due esempi a sostegno della vostra spiegazione.

8C.2 Spiegate perché gli ioni K^+ si muovono più rapidamente in acqua degli ioni Li^+.

8C.3 (a) Scrivete la configurazione elettronica di valenza degli atomi dei metalli alcalini. (b) Spiegate perché questi ultimi sono forti agenti riducenti basandovi sulla configurazione elettronica, l'energia di ionizzazione e l'entalpia di idratazione dei rispettivi ioni.

8C.4 Spiegate per quale motivo LiI e CsF sono altamente solubili in acqua, mentre LiF e CsI sono solo leggermente solubili.

8C.5 Scrivete l'equazione chimica della reazione tra: (a) sodio e ossigeno; (b) litio e azoto; (c) sodio e acqua; (d) superossido di potassio e acqua.

8C.6 Scrivete l'equazione chimica della reazione tra: (a) cesio e ossigeno (il cesio reagisce con l'ossigeno allo stesso modo del potassio); (b) ossido di sodio e acqua; (c) litio e acido cloridrico; (d) cesio e iodio.

CAPITOLO **8D**

Il gruppo 2: i metalli alcalino-terrosi

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica? → Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo?

Capitolo 8A Il carattere periodico → **Capitolo 8D** Il gruppo 2: i metalli alcalino-terrosi

Il gruppo 2 comprende due metalli importanti: il magnesio, che è la porta d'accesso alla vita perché si trova in ogni molecola di clorofilla, e il calcio, che costituisce le ossa ed è presente nel cemento per le costruzioni. Calcio, stronzio e bario sono detti *metalli alcalino-terrosi* in quanto le loro «terre», vecchia denominazione degli ossidi, sono basiche (alcaline). La dizione «metalli alcalino-terrosi» viene comunemente estesa a tutti i membri del gruppo 2 (Tabella 8D.1). La configurazione elettronica di valenza degli atomi degli elementi del gruppo 2 è ns^2. L'energia di seconda ionizzazione è abbastanza bassa da poter essere recuperata dall'entalpia reticolare di formazione dei composti (Figura 8D.1). Perciò, gli elementi del gruppo 2 figurano nei loro composti con numero di ossidazione +2, sotto forma di catione M^{2+}.

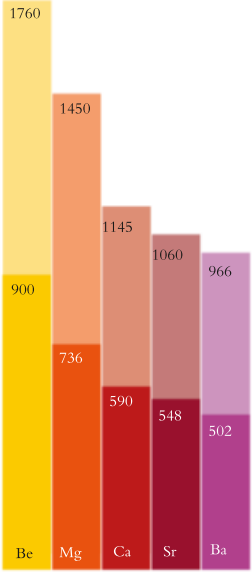


Figura 8D.1 Energie di prima e seconda ionizzazione (fila anteriore e posteriore, rispettivamente) degli elementi del gruppo 2, in kilojoule per mole. L'energia di seconda ionizzazione è più grande della prima ma non enorme, e in tutti i composti ionici di questi elementi vengono ceduti entrambi gli elettroni di valenza.

Tabella 8D.1
Elementi del gruppo 2

Nome comune: metalli alcalino-terrosi (Ca, Sr, Ba)
Configurazione elettronica di valenza: ns^2
Forma normale*: metalli teneri grigio-argentei

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g \cdot cm^{-3}$)
4	Berillio	Be	9,01	1285	2470	1,85
12	Magnesio	Mg	24,31	650	1100	1,74
20	Calcio	Ca	40,08	840	1490	1,53
38	Stronzio	Sr	87,62	770	1380	2,58
56	Bario	Ba	137,33	710	1640	3,59
88	Radio	Ra	(226)	700	1500	5,00

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.

8D.1 Gli elementi del gruppo 2

I metalli del gruppo 2 hanno molte caratteristiche in comune con quelli del gruppo 1, ma esistono importanti differenze. Gli elementi del gruppo 2 sono tutti troppo reattivi per poter esistere allo stato libero in natura (Figura 8D.2), per cui in genere si trovano nei composti sotto forma di cationi a carica doppia. L'elemento berillio in natura si presenta principalmente come minerale *berillo* ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), talvolta in cristalli talmente grandi da pesare tonnellate. La gemma *smeraldo* è una forma di berillo il cui colore verde è dovuto alla presenza di tracce di ioni Cr^{3+} (Figura 8D.3). Il magnesio è presente nell'acqua di mare e come minerale *dolomite* ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Il calcio si trova anche come $CaCO_3$ in *calcare*, *calcite* e *gesso* (Capitolo 3I).

(a) Berillio Il berillio (Be) si ottiene riducendo per via elettrolitica il cloruro del metallo allo stato fuso. La bassa densità dell'elemento lo rende utile per costruire missili e satelliti artificiali. Il berillio serve anche a fabbricare finestre per

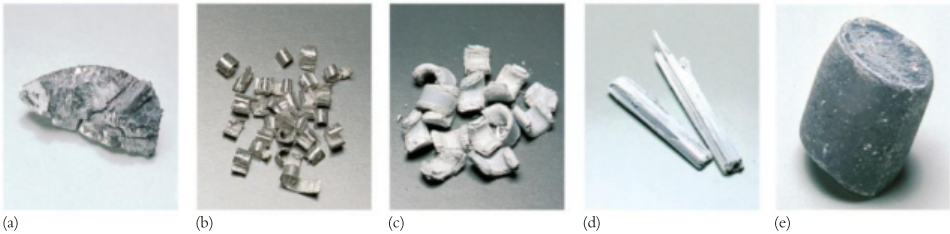


Figura 8D.2 Gli elementi del gruppo 2: (a) berillio; (b) magnesio; (c) calcio; (d) stronzio; (e) bario. I quattro elementi centrali (dal magnesio al bario) furono scoperti da Humphry Davy in un solo anno (1808). I due elementi esterni furono scoperti più tardi: il berillio nel 1828 (da Friedrich Wöhler) e il radio (non riportato qui) nel 1898 (da Pierre e Marie Curie). (W. H. Freeman; fotografie di Ken Karp.)

i tubi a raggi X: poiché gli atomi di Be hanno pochi elettroni, le lamine sottili del metallo sono trasparenti ai raggi X e ne permettono il passaggio. Il berillio viene aggiunto in piccole quantità al rame: queste leghe berillio-rame, tenaci e conduttrici di elettricità, vengono usate per realizzare utensili che non producono scintille e per fabbricare minuscoli componenti elettronici non magnetici capaci di resistere alla deformazione e alla corrosione.

(b) Magnesio Il magnesio metallico (Mg) viene prodotto per riduzione chimica o elettrolitica dei suoi composti. Nella riduzione chimica, dapprima si ottiene l'ossido di magnesio per decomposizione termica della dolomite, poi si usa il ferrosilicio (lega di ferro e silicio) per ridurre MgO a metallo a circa 1200 °C; a questa temperatura il magnesio prodotto vaporizza immediatamente e viene asportato. Il metodo elettrolitico, invece, sfrutta come materia prima principale l'acqua di mare, dalla quale si fa precipitare l'idrossido di magnesio per aggiunta di calce spenta, $Ca(OH)_2$; il precipitato viene poi separato per filtrazione e trattato con acido cloridrico per produrre cloruro di magnesio; infine, il sale secco viene fuso ed elettrolizzato.

Il magnesio è un metallo bianco argenteo che risulta protetto dall'ossidazione all'aria grazie a una pellicola di ossido bianco, che conferisce al metallo un aspetto grigio opaco. La sua densità è appena due terzi di quella dell'alluminio, e allo stato puro è tenerissimo. Le leghe, invece, presentano grande forza e sono usate in applicazioni che richiedono leggerezza e durezza, come per esempio gli aeroplani. L'uso delle leghe di magnesio nell'industria automobilistica è quintuplicata tra il 1989 e il 1995 in seguito allo sforzo dei fabbricanti di ridurre la massa dei veicoli. Non aspettatevi, però, di guidare presto un'automobile di magnesio: il metallo è molto più costoso dell'acciaio e più difficile da lavorare.

Il magnesio brucia vigorosamente all'aria con una fiamma bianca brillante, in parte perché reagisce con l'azoto e il diossido di carbonio dell'aria oltre che con l'ossigeno. Dato che la reazione accelera quando il magnesio che brucia viene spruzzato con acqua o esposto alla CO_2, per spegnere gli incendi provocati da magnesio non bisogna mai usare estintori ad acqua o a diossido di carbonio: l'incendio peggiorerebbe.

(c) Calcio, stronzio e bario I metalli alcalino-terrosi in senso stretto, calcio (Ca), stronzio (Sr) e bario (Ba), si ottengono o per elettrolisi o per riduzione con alluminio mediante una variante del processo alla termite (vedi Figura 4A.8):

$$3\,BaO(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(s)$$

Come per il gruppo 1, le reazioni dei metalli del gruppo 2 con l'ossigeno e con l'acqua diventano più vigorose scendendo lungo il gruppo. Berillio, magnesio, calcio e stronzio vengono parzialmente protetti dall'aria, che li ricopre di uno strato superficiale di ossido.



Figura 8D.3 Lo smeraldo è un cristallo di berillo contenente alcuni ioni Cr^{3+}, responsabili del colore verde. (M. Claye/Science Source.)

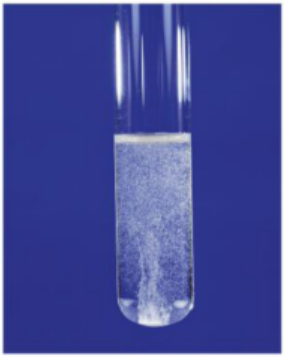


Figura 8D.4 Il calcio reagisce in modo blando con l'acqua fredda producendo idrogeno e idrossido di calcio, $Ca(OH)_2$. (Andrew Lambert Photography/Science Source.)

Tutti gli elementi del gruppo 2, tranne il berillio, reagiscono con l'acqua; per esempio,

$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

Il berillio non reagisce con l'acqua nemmeno a caldo, poiché la sua pellicola di ossido protettivo sopravvive anche a temperature elevate. Il magnesio reagisce con l'acqua calda (vedi Figura 7D.1) e il calcio con l'acqua fredda (Figura 8D.4).

I metalli alcalino-terrosi possono essere rivelati nei composti in combustione per la colorazione che conferiscono alla fiamma: il calcio rosso-arancio, lo stronzio rosso cremisi, il bario giallo-verde. Spesso i fuochi d'artificio sono realizzati con i loro sali (tipicamente nitrati e clorati, i cui anioni forniscono un'ulteriore fonte di ossigeno), insieme a polvere di magnesio.

Autoesame 8D.1A Scrivete l'equazione chimica della reazione che avverrebbe cercando di spegnere con acqua, in modo improprio, un incendio provocato da magnesio. Capirete allora perché non è una buona idea.

[*Risposta*: $Mg(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$]

Autoesame 8D.1B Scrivete l'equazione chimica della reazione tra bario e ossigeno.

Il berillio mostra tracce di carattere non metallico, mentre gli altri elementi del gruppo 2 sono tutti metalli tipici. Il vigore della reazione con acqua e ossigeno aumenta progressivamente scendendo lungo il gruppo.

8D.2 I composti di berillio, magnesio e calcio

A eccezione del berillio, che tende a mostrare un carattere non metallico, tutti gli elementi del gruppo 2 hanno le caratteristiche chimiche tipiche dei metalli, come la tendenza a formare ossidi basici e idrossidi.

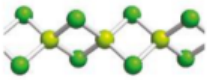
(a) Berillio Il berillio assomiglia nelle proprietà chimiche al suo vicino in diagonale, l'alluminio. È l'elemento meno metallico del gruppo, tanto che molti dei suoi composti hanno proprietà comunemente attribuite al legame covalente. È anfotero, e come tale reagisce sia con gli acidi sia con le basi. Al pari dell'alluminio reagisce con l'acqua in presenza di idrossido di sodio; i prodotti sono lo *ione berillato*, $Be(OH)_4^{2-}$, e idrogeno:

$$Be(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Be(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

I composti del berillio sono molto tossici e vanno maneggiati con grande cautela. Le loro proprietà sono dominate dal carattere fortemente polarizzante dello ione Be^{2+} e dalle sue piccole dimensioni. Il forte potere polarizzante si riflette in composti moderatamente covalenti, mentre la piccola dimensione limita a quattro il numero di gruppi che possono legarsi allo ione. Nel loro insieme, queste due caratteristiche sono responsabili della prevalenza dell'unità tetraedrica BeX_4 (**1**), come quella dello ione berillato. Un'unità tetraedrica si ritrova anche nel cloruro solido (**2**) e nell'idruro di berillio. Un tempo si riteneva che l'idruro di berillio fosse costituito da catene di gruppi BeH_2, mentre oggi si sa che esso possiede una struttura reticolare (Figura 8D.5). Il cloruro si prepara per azione del cloro sull'ossido in presenza di carbonio:



1 Unità BeX_4



2 Cloruro di berillio, $BeCl_2$

$$BeO(s) + C(s) + Cl_2(g) \xrightarrow{600\text{-}800\ ^\circ C} BeCl_2(g) + CO(g)$$

Gli atomi di Be in $BeCl_2$ agiscono da acidi di Lewis, accettando coppie di elettroni dagli atomi di Cl dei gruppi lineari di $BeCl_2$ vicini, formando una catena di unità tetraedriche $BeCl_4$ nel solido.

(b) Magnesio Il magnesio manifesta proprietà metalliche più pronunciate del berillio; i suoi composti sono prevalentemente ionici, con qualche carattere covalente. L'ossido di magnesio (MgO) si forma bruciando il metallo all'aria, ma

il prodotto è contaminato dal nitruro di magnesio. L'ossido puro si prepara per riscaldamento dell'idrossido o del carbonato. Il composto si scioglie pochissimo in acqua. Una delle sue proprietà più sorprendenti è la *refrattarietà* (capacità di sopportare temperature elevate), in quanto fonde a 2800 °C. L'elevata stabilità è dovuta alla fortissima interazione elettrostatica tra ioni Mg^{2+} e O^{2-}, favorita dal piccolissimo raggio ionico. L'ossido possiede altre due proprietà utili: conduce benissimo il calore e male l'elettricità. Le tre proprietà, nel loro insieme, ne fanno un buon isolante per le stufe.

L'idrossido di magnesio, $Mg(OH)_2$, è una base. Non è molto solubile in acqua, con la quale forma invece una sospensione colloidale, cioè una sorta di nebbia di minuscole particelle disperse nel liquido (vedi Capitolo 5G); tale sospensione è nota come *latte di magnesia* ed è adoperata come antiacido nei disturbi gastrici. Questa base, essendo quasi insolubile, non viene assorbita dallo stomaco, per cui vi rimane neutralizzando qualsiasi acido presente. Rispetto ai bicarbonati (usati anch'essi come antiacidi), gli idrossidi presentano il vantaggio che la loro neutralizzazione non sviluppa diossido di carbonio e, di conseguenza, evita l'inconveniente dell'eruttazione. Il latte di magnesia deve però essere usato con moderazione, perché la sua neutralizzazione nello stomaco produce il cloruro di magnesio, che è purgativo. Un altro comune purgante è il solfato di magnesio (*sale inglese* o *sale di Epsom*), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Gli ioni magnesio a carica doppia, idratandosi, inibiscono l'assorbimento di acqua nell'intestino; il conseguente aumento del flusso d'acqua intestinale scatena il meccanismo della diarrea.

Probabilmente il composto di magnesio più importante è la clorofilla. Questo composto organico verde è costituito da grandi molecole che catturano la luce proveniente dal Sole e ne incanalano l'energia nella fotosintesi. Una delle funzioni dello ione Mg^{2+}, situato appena sopra il piano dell'anello (**3**), sembra essere quella di mantenere la rigidità dell'anello stesso. Questa rigidità serve ad assicurare che l'energia catturata dal fotone in entrata non venga subito dissipata come calore, in modo da poter essere usata per effettuare una reazione chimica. Il magnesio svolge un ruolo importante anche nel generare energia nelle cellule viventi, partecipando per esempio alla contrazione muscolare.

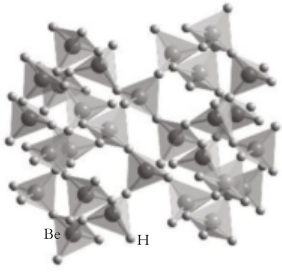
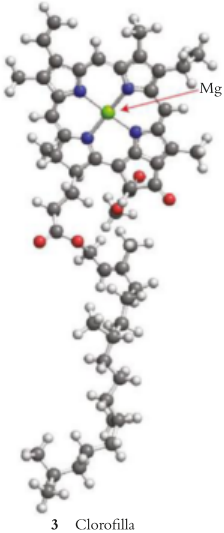


Figura 8D.5 La struttura reticolare dell'idruro di berillio è basata su unità tetraedriche di BeX_4.



3 Clorofilla

(c) Calcio Il composto del calcio più comune in natura è il carbonato di calcio ($CaCO_3$), presente in varie forme come il gesso e il calcare (Capitolo 3I).

Il carbonato di calcio si decompone per riscaldamento in ossido di calcio (CaO), o *calce viva*:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

La calce viva viene prodotta in enormi quantità in tutto il mondo. Circa il 40% di tale produzione trova impiego in metallurgia. Nel processo di produzione del ferro (Capitolo 9B) essa è impiegata come base di Lewis; il suo ione O^{2-} reagisce con le impurezze di silice, SiO_2, presenti nel minerale per produrre scorie liquide, dette *loppa*.

$$CaO(s) + SiO_2 \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

L'ossido di calcio è chiamato calce viva perché reagisce esotermicamente e rapidamente con l'acqua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

Il prodotto, idrossido di calcio, è noto comunemente come *calce spenta*, in quanto con la sua formazione si è estinta (spenta) la sete di acqua della calce viva. La calce è messa in commercio generalmente in forma spenta, perché la calce viva può infiammare il legno e la carta umidi. Infatti, le imbarcazioni di legno che un tempo si usavano per trasportare la calce viva spesso si incendiavano quando l'acqua si infiltrava nelle stive. La calce spenta è usata nell'industria come base poco costosa e in agricoltura per regolare il pH del terreno. Sorprendentemente, è anche adoperata per *rimuovere* gli ioni Ca^{2+} dalle acque dure contenenti $Ca(HCO_3)_2$. Qui il suo ruolo consiste nel trasformare HCO_3^- in CO_3^{2-} fornendo ioni OH^-:

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

All'aumentare della concentrazione di ioni CO_3^{2-}, gli ioni Ca^{2+} precipitano secondo la reazione:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

La reazione rimuove sia gli ioni Ca^{2+} originariamente presenti sia quelli aggiunti sotto forma di calce; nell'insieme, la concentrazione di Ca^{2+} si riduce.

Riflessione Perché l'idrogenocarbonato (bicarbonato) di calcio è più solubile del carbonato di calcio?

I denti sono in genere più densi delle ossa e sono protetti da uno smalto superficiale duro costituito da *idrossiapatite*, $Ca_5(PO_4)_3OH$. La carie dei denti inizia quando gli acidi attaccano lo smalto:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ HPO_4^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l)$$

Gli agenti principali responsabili del deterioramento dei denti sono gli acidi carbossilici prodotti dai batteri che agiscono sui residui di cibo. Un rivestimento più resistente si forma quando gli ioni OH^- dell'apatite vengono sostituiti dagli ioni F^-; il minerale che ne risulta si chiama *fluoroapatite* :

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq)$$

Oggi è diffuso l'uso di addizionare l'acqua corrente con ioni fluoruro (sotto forma di NaF), e la conseguenza è una considerevole diminuzione dell'incidenza di carie dentarie. I dentifrici fluorurati, che contengono fluoruro di stagno(II) o monofluorofosfato di sodio (MFP, Na_2FPO_3), sono anch'essi raccomandati per rafforzare lo smalto dentale.

Autoesame 8D.2A Spiegate perché i composti del berillio presentano carattere covalente.

[*Risposta*: Le piccole dimensioni e la carica elevata dello ione berillio lo rendono altamente polarizzante]

Autoesame 8D.2B La reazione tra CaO e SiO_2 è di tipo redox o acido-base di Lewis? Se si tratta di una reazione redox, identificate l'agente ossidante e l'agente riducente. Se si tratta di una reazione acido-base identificate l'acido e la base.

I composti del berillio hanno un accentuato carattere covalente e l'unità strutturale è di solito tetraedrica. Le piccole dimensioni del catione magnesio spiegano la stabilità termica dell'ossido e la sua scarsa solubilità in acqua. I composti del calcio sono ampiamente usati come materiali strutturali perché lo ione Ca^{2+}, piccolo e altamente carico, dà origine a strutture rigide.

CAPITOLO 8D Esercizi

8D.1 Scrivete l'equazione chimica per la reazione tra magnesio metallico e acqua calda.

8D.2 Scrivete l'equazione chimica per la reazione tra bario metallico e idrogeno gassoso.

8D.3 Talvolta i composti CaO e BaO vengono usati come agenti disidratanti per solventi organici come la piridina, C_5H_5N. Sia l'agente disidratante sia il prodotto della reazione di disidratazione sono insolubili nel solvente organico. (a) Scrivete l'equazione chimica bilanciata della reazione che disidrata il solvente. (b) Determinate l'energia libera standard della reazione di disidratazione per CaO a 25 °C.

8D.4 Alluminio e berillio si trovano in relazione diagonale. Scrivete e confrontate l'equazione chimica per la reazione dell'alluminio con $NaOH_{(aq)}$ con quella per l'analoga reazione del berillio.

8D.5 Prevedete i prodotti delle seguenti reazioni e poi bilanciatele:
(a) $Mg(OH)_2 + HCl(aq) \rightarrow$; (b) $Ca(s) + H_2O(l) \rightarrow$;
(c) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

8D.6 Prevedete i prodotti delle seguenti reazioni e poi bilanciatele:
(a) $Mg(s) + Br_2(l) \rightarrow$; (b) $BaO(s) + Al(s) \rightarrow$;
(c) $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow$

8D.7 (a) Scrivete la struttura di Lewis di $BeCl_2$. (b) Prevedete l'angolo di legame Cl—Be—Cl. (c) Quali orbitali ibridi vengono usati nei legami di $BeCl_2$? (d) Perché $MgCl_2$ non ha la stessa struttura?

8D.8 In fase gassosa, $BeCl_2$ forma un dimero costituendo ponti ad atomo di cloro come quelli presenti nel dimero di $AlCl_3$. Scrivete la struttura di Lewis del dimero di $BeCl_2$ e assegnate le cariche formali.

CAPITOLO **8E**

Il gruppo 13: la famiglia del boro

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica?

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo?

Capitolo 8A Il carattere periodico → **Capitolo 8E** Il gruppo 13: la famiglia del boro

Il gruppo 13 è il primo gruppo del blocco *p*. Qui, in prossimità del centro della tavola periodica, ci imbattiamo in proprietà sorprendenti, perché gli elementi non sono né tanto elettropositivi da cedere facilmente elettroni, né tanto elettronegativi da guadagnarli con facilità.

I membri del gruppo 13 possiedono la configurazione elettronica ns^2np^1 (Tabella 8E.1) e quindi esibiscono il numero di ossidazione massimo +3. B e Al hanno effettivamente numero di ossidazione +3 in quasi tutti i loro composti. Gli elementi più pesanti del gruppo, invece, sono più inclini a trattenere i propri elettroni *s* (effetto della coppia inerte, Capitolo 1F); di conseguenza, il numero di ossidazione +1 diventa sempre più importante scendendo lungo il gruppo a tal punto che, per esempio, i composti del tallio(I) sono comuni quanto quelli del tallio(III).

8E.1 Gli elementi del gruppo 13

Ci soffermeremo sui due membri più importanti del gruppo: boro e alluminio.

(a) Boro Fra tutti gli elementi il boro (B) è quello che, probabilmente, dà origine alle strutture più straordinarie. Possiede un'energia di ionizzazione elevata ed è un metalloide che forma legami covalenti, come il suo vicino in diagonale, il silicio. Avendo, però, solo tre elettroni nel guscio di valenza e un raggio atomico piccolo, tende a formare composti con un ottetto incompleto (Capitolo 2C). Queste insolite caratteristiche di legame sfociano in proprietà singolari, che hanno reso il boro un elemento indispensabile per la tecnologia moderna e in particolare per le nanotecnologie.

Il boro viene estratto sotto forma di *borace* e di *kernite* ($Na_2B_4O_7{\cdot}x\,H_2O$, con $x = 10$ e 4 rispettivamente). Grandi depositi derivati da antiche sorgenti calde si rinvengono nelle regioni vulcaniche, come la regione del deserto Mojave, in California. Durante il processo di estrazione, il minerale viene trasformato in ossido di boro con un acido e poi ridotto con magnesio a una forma impura, bruna e amorfa di boro:

$$B_2O_3(s) + 3\,Mg(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$$

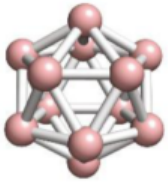
Ecco, forse, un'opportunità per un altro giovane chimico di trasformare la produzione del boro così come Hall fece con l'alluminio (ne parleremo più avanti).

Tabella 8E.1
Elementi del gruppo 13

Configurazione elettronica di valenza: $ns^2\,np^1$

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g{\cdot}cm^{-3}$)	Forma normale*
5	boro	B	10,81	2300	3931	2,47	metalloide bruno polverulento
13	alluminio	Al	26,98	660	2467	2,70	metallo bianco-argenteo
31	gallio	Ga	69,72	30	2403	5,91	metallo argenteo
49	indio	In	114,82	156	2080	7,29	metallo bianco-argenteo
81	tallio	Tl	204,38	304	1457	11,87	metallo tenero

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.



1 B_{12}

Un prodotto di purezza elevata si ottiene riducendo con idrogeno un composto volatile del boro, per esempio BCl_3 o BBr_3, su un filamento di tantalio riscaldato:

$$2\ BBr_3(s) + 3\ H_2(g) \xrightarrow{\Delta,Ta} 2\ B(s) + 6\ HBr(g)$$

Malgrado le sue interessanti proprietà (durezza, bassa densità), il boro viene prodotto in quantità molto limitata a causa del costo elevato.

Il boro elementare si presenta in varie forme allotropiche, nelle quali ogni atomo si sforza di trovare un modo per condividere otto elettroni nonostante le piccole dimensioni e l'esiguo patrimonio di tre elettroni. Nel caso più comune lo si rinviene come solido altofondente grigio-nero, non metallico, oppure come polvere bruno-scura, a struttura icosaedrica (20 facce) basata su aggregati di 12 atomi (**1**). Grazie al reticolo tridimensionale formato da tali legami, il boro è durissimo e chimicamente inerte. Incorporando le sue fibre nelle materie plastiche si ottiene un materiale resistentissimo, più rigido dell'acciaio ma più leggero dell'alluminio, che viene adoperato per fabbricare aerei, missili e indumenti antiproiettile (vedi Capitolo 11E).



Figura 8E.1 Gli ossidi di ferro conferiscono alla bauxite una colorazione rossastra. (Michael Janes/Science Source.)

(b) Alluminio L'alluminio (Al) è l'elemento metallico più abbondante nella crosta terrestre, e il terzo più abbondante in generale dopo ossigeno e silicio (vedi Figura 8B.1). Ciononostante, nella maggior parte dei minerali il contenuto di alluminino è basso, e la fonte commerciale del metallo, la *bauxite*, è un ossido impuro idrato ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$, in cui x può variare da 1 a 3). La bauxite, un minerale reso rossastro dagli ossidi di ferro che contiene (**Figura 8E.1**), viene lavorata per ricavarne l'allumina (Al_2O_3) con il *processo Bayer*. Il minerale è trattato dapprima con idrossido di sodio acquoso, che scioglie l'allumina (anfotera) sotto forma di alluminato, $Al(OH)_4^-$. Attraverso la soluzione si fa poi gorgogliare diossido di carbonio per rimuovere gli ioni OH^- sotto forma di HCO_3^- e convertire parzialmente gli ioni alluminato in idrossido di alluminio, che precipita. L'idrossido di alluminio viene infine rimosso e disidratato scaldando a 1200 °C.

> **O** Napoleone riservava i suoi piatti di alluminio agli ospiti d'onore: gli altri si dovevano accontentare dell'oro.

Per gli scienziati e gli ingegneri di un tempo, ricavare l'alluminio metallico dall'ossido costituiva un problema rilevante. Quando fu isolato per la prima volta, l'alluminio era un metallo raro e costoso; nel 1800 era un simbolo della tecnologia moderna così importante che il monumento a Washington fu dotato di un costosissimo blocco di alluminio al suo vertice. Rarità e costi furono aggirati dall'elettrochimica. Oggi l'alluminio metallico si ricava in quantità enormi con il *processo Hall*. Nel 1886 Charles Hall scoprì che, mescolando il minerale *criolite* (Na_3AlF_6) con l'allumina, si otteneva una miscela che fonde a una temperatura molto più bassa ed economica rispetto all'allumina (950 °C invece di 2050 °C). La miscela fusa viene elettrolizzata in una cella dotata di anodi di grafite (o petrolio carbonizzato), mentre la vasca stessa, rivestita di acciaio ricoperto di carbonio, funge da catodo (**Figura 8E.2**). Le semireazioni dell'elettrolisi sono:

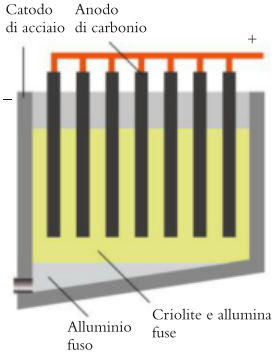


Figura 8E.2 Nel processo Hall si scioglie l'ossido di alluminio nella criolite fusa e si elettrolizza la miscela in una cella con anodi di carbonio e catodo di acciaio. L'alluminio fuso fuoriesce dal fondo della cella.

reazione catodica: $Al^{3+}(fus) + 3\ e^- \longrightarrow Al(l)$
reazione anodica: $2\ O^{2-}(fus) + C(s, gr) \longrightarrow CO_2(g) + 4\ e^-$
reazione complessiva: $4\ Al^{3+}(fus) + 6\ O^{2-}(fus) + 3\ C(s, gr) \longrightarrow 4\ Al(l) + 3\ CO_2(g)$

Si noti che durante la reazione l'elettrodo di carbonio si consuma. La stechiometria della reazione indica che una corrente di 1 A deve scorrere per 80 ore per fornire 1 mol Al (27 g di alluminio, più o meno quanto ne occorre per fabbricare due lattine da bibita). L'altissimo consumo di energia può essere ridotto notevolmente riciclando i materiali usati, il che richiede circa il 5% dell'elettricità necessaria per estrarre il metallo dalla bauxite. Sebbene una lattina tipica contenga meno di 14 g di alluminio, l'energia che si spreca gettandola via equivale a bruciare il quantitativo di benzina che riempirebbe mezza lattina.

L'alluminio ha bassa densità, è un metallo forte e un ottimo conduttore di elettricità. Pur essendo fortemente riducente (e quindi facilmente ossidabile), l'alluminio resiste alla corrosione perché la sua superficie all'aria si riveste con uno strato stabile di ossido (passivazione, Capitolo 6N), il cui spessore può essere accresciuto per anodizzazione (usando, cioè, il metallo come anodo di una cella elettrolitica): il prodotto è il noto *alluminio anodizzato*.

La bassa densità dell'alluminio, la sua ampia reperibilità e la resistenza alla corrosione lo rendono ideale per le costruzioni e l'industria aerospaziale. L'alluminio è un metallo tenero, per cui viene usato solitamente in lega con il rame e il silicio che gli conferiscono maggiore tenacità. La leggerezza e la buona conduttività elettrica si prestano anche alla realizzazione delle linee ad alta tensione sospese, mentre il potenziale elettrodico negativo ha portato al suo impiego nelle pile a combustibile. Forse un giorno le nostre automobili saranno non solo fatte di alluminio ma addirittura alimentate da questo metallo.

L'alluminio è anfotero, per cui reagisce sia con gli acidi non ossidanti (per esempio l'acido cloridrico), formando ioni alluminio:

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$$

sia con le soluzioni acquose basiche a caldo, formando gli ioni alluminato:

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq) + 3\,H_2(g)$$

Il gallio, che si ottiene come sottoprodotto del processo Bayer, trova impieghi importanti nell'industria elettronica. È un comune agente drogante dei semiconduttori e alcuni dei suoi composti, come GaAs, sono usati nei diodi a emissione luminosa per convertire l'elettricità in luce. Il tallio, in fondo al gruppo 13, è un metallo pesante pericolosamente tossico.

Un acido ossidante è un ossiacido il cui anione è un agente ossidante; ne sono esempi HNO_3 e $HClO_3$.

Il boro è un metalloide duro con proprietà non metalliche pronunciate. L'alluminio è un elemento metallico reattivo, anfotero, forte e leggero, la cui superficie si passiva per esposizione all'aria.

8E.2 Ossidi, alogenuri e nitruri del gruppo 13

Il boro, metalloide con proprietà largamente non metalliche, forma ossidi acidi. L'alluminio, suo vicino metallico, forma ossidi anfoteri (come il suo vicino in diagonale del gruppo 2, il berillio).

(a) Boro L'acido borico, $B(OH)_3$, è un solido bianco tossico che fonde a 171 °C. Avendo un ottetto incompleto, l'atomo di boro di $B(OH)_3$ può agire da acido di Lewis e formare un legame accettando una coppia solitaria di elettroni da una molecola di H_2O, che agisce da base di Lewis:

$$(OH)_3B + :OH_2 \longrightarrow (OH)_3BOH_2$$

Il composto così formato è un acido debole *mono*protico detto acido borico:

$$(OH)_3BOH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq) \qquad pK_a = 9{,}14$$

L'acido borico è usato principalmente come materiale di partenza per la preparazione dell'anidride, o ossido di boro, B_2O_3. Poiché fonde (a 450 °C) in un liquido capace di sciogliere numerosi ossidi metallici, l'ossido di boro spesso è usato (generalmente sotto forma di acido) come *flussante*, cioè come sostanza per ripulire i metalli prima di procedere alla saldatura. L'ossido di boro è impiegato anche per fabbricare le fibre di vetro e il vetro borosilicato, cioè un vetro a bassissimo coefficiente di dilatazione termica come il pirex (vedi l'«Interludio» a p. 257).

Riflessione Perché il vetro al borosilicato si dilata meno di altri vetri quando viene scaldato?

Gli alogenuri di boro sono utili catalizzatori industriali che vengono fabbricati o per reazione diretta degli elementi ad alta temperatura, oppure a partire dall'ossido di boro. Il più importante è il trifluoruro di boro (BF_3), prodotto per reazione tra ossido di boro, fluoruro di calcio e acido solforico:

$$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) + 3\,H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,BF_3(g) + 3\,CaSO_4(s) + 3\,H_2O(l)$$

Il tricloruro di boro (BCl_3), anch'esso ampiamente usato come catalizzatore, è prodotto industrialmente facendo agire il cloro gassoso sull'ossido in presenza di carbonio:

$$B_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \xrightarrow{500\ °C} 2\,BCl_3(g) + 3\,CO(g)$$

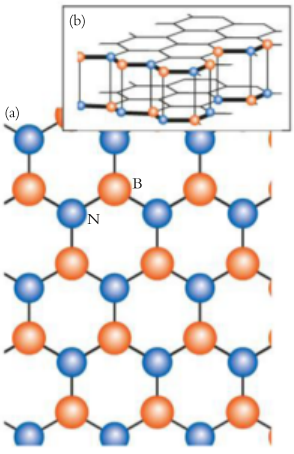


Figura 8E.3 (a) La struttura esagonale del nitruro di boro (BN) assomiglia a quella della grafite, essendo costituita da piani di esagoni formati da atomi alterni di B ed N (al posto di atomi di C); tuttavia, come mostrato per due piani adiacenti nella parte (b), i piani sono impilati in modo diverso, con ogni atomo di B direttamente sopra un atomo di N e viceversa (confrontate questa figura con la Figura 3H.8).

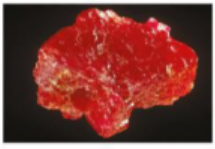
In tutti i trialogenuri il boro ha un ottetto incompleto. I composti sono costituiti da molecole piane triangolari con un orbitale $2p$ vuoto perpendicolare al piano della molecola. L'orbitale vuoto permette alla molecola di agire da acido di Lewis, il che spiega l'azione catalitica di BF_3 e BCl_3.

Scaldando l'ossido di boro (B_2O_3) a 900 °C in ammoniaca, si ottiene il nitruro di boro (BN) sotto forma di una polvere soffice e scivolosa:

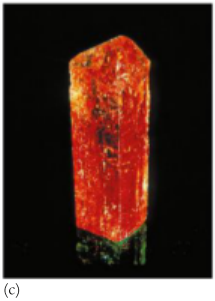
$$B_2O_3(s) + 2\,NH_3(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,BN(s) + 3\,H_2O(g)$$

Questo composto ha una struttura reticolare a maglie esagonali simile a quella della grafite, con la differenza che gli atomi di carbonio di quest'ultima sono sostituiti da atomi alterni di B ed N (Figura 8E.3).

Pur essendo isoelettronico con la grafite, il nitruro di boro è bianco e ha una conduttività elettrica molto più bassa della grafite, perché gli elettroni sono localizzati sugli atomi di azoto. A pressioni elevate, il nitruro di boro si trasforma in una forma cristallina molto dura simile al diamante, chiamata Borazon (nome brevettato). Negli ultimi anni sono stati sintetizzati nanotubi di nitruro di boro simili a quelli di carbonio, e si è scoperto che sono semiconduttori (Capitolo 3J).


(a)


(b)


(c)

(b) Alluminio L'ossido di alluminio (Al_2O_3) è universalmente noto con il nome di *allumina*. Esiste in varie strutture cristalline, molte delle quali forniscono importanti materiali ceramici (vedi l'«Interludio» a p. 257). Alcune forme impure di allumina sono gemme splendide, rare e carissime (Figura 8E.4). Una forma meno densa e più reattiva di ossido è la γ-allumina, che assorbe acqua ed è usata come fase stazionaria in cromatografia.

La γ-allumina è prodotta scaldando l'ossido di alluminio; è moderatamente reattiva e anfotera, perciò si scioglie facilmente nelle basi dando lo ione alluminato, e negli acidi generando lo ione Al^{3+} idrato:

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq)$$
$$Al_2O_3(s) + 6\,H_3O^+(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$$

Uno dei più importanti sali di alluminio è il solfato, $Al_2(SO_4)_3$, che si prepara facendo reagire un acido con l'allumina:

$$Al_2O_3(s) + 3\,H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Il solfato di alluminio è chiamato anche *allume dei cartai,* perché è usato nelle cartiere per coagulare le fibre di cellulosa, ottenendo una superficie dura e non assorbente. Gli allumi propriamente detti (dai quali trae il nome lo stesso alluminio) sono solfati misti di formula $M^+M'^{3+}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. Essi comprendono l'allume di potassio, $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, (usato nel trattamento delle acque, comprese quelle di scarico), e l'allume di ammonio, $NH_4Al(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ (usato per conservare i cetriolini e come acido di Brønsted nei lieviti in polvere).

L'alluminato di sodio, $NaAl(OH)_4$, è utilizzato assieme al solfato di alluminio per purificare l'acqua. Mescolato con ioni alluminato, il catione Al^{3+} idrato e acido, proveniente dal solfato di alluminio, produce idrossido di alluminio:

$$Al^{3+}(aq) + 3\,Al(OH)_4^-(aq) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s)$$

L'idrossido di alluminio, precipitando, forma un reticolo gelatinoso e soffice che intrappola le impurezze, e può essere poi rimosso per filtrazione (Figura 8E.5).

Figura 8E.4 Alcune forme impure di α-allumina sono gemme di valore. (a) Il rubino è allumina nella quale gli ioni Cr^{3+} hanno sostituito alcuni ioni Al^{3+}. (b) Lo zaffiro è allumina con impurezze di Fe^{3+} e Ti^{4+}. (c) Il topazio è allumina con impurezze di Fe^{3+}. (a, Jacana/Science Source; b, © Boltin Picture Library/Bridgeman Images; c, Roberto de Guglielmo/Science Source.)



Figura 8E.5 L'idrossido di alluminio, $Al(OH)_3$, forma un precipitato bianco soffice che in questa forma cattura le impurezze ed è usato per purificare l'acqua. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

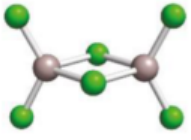
Il cloruro di alluminio ($AlCl_3$), altro fondamentale catalizzatore industriale, è ottenuto facendo agire il cloro sull'alluminio o sull'allumina in presenza di carbonio:

$$2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$$
$$Al_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s) + 3\,CO(g)$$

Il cloruro di alluminio è un solido ionico nel quale ogni ione Al^{3+} è coordinato con sei ioni Cl^-. Sublima però a 192 °C, fornendo molecole di Al_2Cl_6 (**2**) nelle quali l'atomo di Al di un frammento planare di $AlCl_3$ agisce da acido di Lewis accettando una coppia di elettroni da un atomo di Cl dell'altro frammento, che agisce da base di Lewis.

Autoesame 8E.1A Spiegate in che modo Al^{3+} forma soluzioni acide.
[*Risposta*: In acqua Al^{3+} forma $Al(H_2O)_6^{3+}$; lo ione Al^{3+} fortemente carico polarizza le molecole d'acqua, rendendone una capace di donare un protone]

Autoesame 8E.1B Il composto $B(OH)_3$ non perde protoni in acqua. Perché allora viene detto acido borico?



2 Dimero del cloruro di alluminio, Al_2Cl_6

L'ossido di boro è un'anidride acida. L'alluminio mostra un certo carattere non metallico, in quanto l'ossido è anfotero. Gli alogenuri di boro e alluminio possiedono un ottetto incompleto e agiscono da acidi di Lewis. Il nitruro di boro ha una struttura analoga a quella formata dal carbonio.

8E.3 Borani, boroidruri e boruri

Il boro forma una cospicua serie di composti binari con l'idrogeno, i *borani*. Questi comprendoni il diborano (B_2H_6) e specie più complesse come il decaborano ($B_{10}H_{14}$). Sono note anche le versioni anioniche di tali composti, i *boroidruri*; il più importante è BH_4^-, usato come boroidruro di sodio ($NaBH_4$).

Il boroidruro di sodio è un agente riducente utilissimo. A pH 14 (in condizioni fortemente alcaline) il potenziale della semireazione

$$H_2BO_3^-(aq) + 5\,H_2O(l) + 8\,e^- \longrightarrow BH_4^-(aq) + 8\,OH^-(aq)$$

è −1,24 V. Poiché questo valore è molto inferiore a quello della coppia Ni^{2+}/Ni (−0,23 V), gli ioni boroidruro sono in grado di ridurre gli ioni Ni^{2+} a nichel metallico, e tale riduzione sta alla base del processo di «nichelatura». Il vantaggio della nichelatura chimica rispetto all'elettrodeposizione è che l'oggetto da placcare non deve essere necessariamente un conduttore elettrico.

Riflessione Avete oggetti personali che potrebbero essere stati placcati in questo modo?

I borani costituiscono una numerosa serie di composti binari di boro e idrogeno, in qualche misura simile a quella degli idrocarburi. Il punto di partenza per produrre i borani è la reazione (in un solvente organico) tra boroidruro di sodio e trifluoruro di boro:

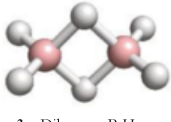
$$4\,BF_3 + 3\,BH_4^- \longrightarrow 3\,BF_4^- + 2\,B_2H_6$$

Il prodotto B_2H_6 è il diborano (**3**), un gas incolore che si infiamma all'aria e che, a contatto con l'acqua, ne riduce immediatamente l'idrogeno:

$$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,B(OH)_3 + 6\,H_2(g)$$

Quando il diborano viene scaldato a temperatura elevata, si decompone in idrogeno e boro puro:

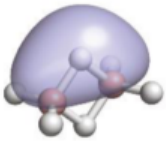
$$B_2H_6(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,H_2(g)$$



3 Diborano, B_2H_6

Questa sequenza di reazioni è un'utile via per produrre l'elemento allo stato puro, ma se il riscaldamento è poco spinto possono formarsi borani più complessi. Scaldando il diborano a 100 °C, per esempio, si forma il decaborano ($B_{10}H_{14}$), un solido che fonde a 100 °C, è stabile all'aria e si ossida solo lentamente in acqua; questo composto è un esempio della regola generale secondo cui i borani più pesanti sono meno infiammabili di quelli con massa molare ridotta.

I borani sono composti elettronpoveri (Capitolo 2G): non è possibile rappresentarli mediante valide strutture di Lewis, perché non hanno un numero sufficiente di elettroni. Nel diborano, per esempio, ci sono 8 atomi, e quindi devono esserci almeno 7 legami; gli elettroni di valenza, però, sono solo 12, per cui i legami a coppia di elettroni possibili sono soltanto 6. La teoria degli orbitali molecolari supera facilmente questa difficoltà, considerando le 6 coppie di elettroni delocalizzate sull'intera molecola e il loro potere di legame condiviso da più atomi contemporaneamente. Sempre nel diborano, una singola coppia di elettroni si delocalizza su una unità B—H—B e lega insieme tutti e tre gli atomi con un ordine di legame di 1/2 per ciascuno dei legami a ponte B—H. La molecola possiede così due **legami a tre centri** (**4**) che fanno da ponte.



4 Un legame a tre centri

Riflessione Perché i legami a tre centri sono caratteristici del boro ma non di altri elementi?

Sono noti numerosi boruri di metalli e non metalli. La loro formula, di solito, non dipende dalla posizione nella tavola periodica e comprende AlB_2, CaB_6, $B_{13}C_2$, $B_{12}S_2$, Ti_3B_4, TiB e TiB_2. In alcuni boruri metallici gli atomi di boro si trovano al centro di aggregati di atomi metallici. Più comunemente, gli atomi di boro formano strutture estese come catene a zigzag, catene ramificate, o reticoli di anelli esagonali, come per esempio in MgB_2, che è un superconduttore al di sotto di 39 K (Capitolo 3J). La durezza e la stabilità termica conferite dalla struttura reticolare rendono alcuni boruri adatti per gli ugelli dei missili e le eliche delle turbine.

Autoesame 8E.2A Confrontate le reazioni di formazione di BF_3 e BCl_3. Quale di esse è una reazione di ossidoriduzione?

[*Risposta*: La formazione di BCl_3]

Autoesame 8E.2B Qual è il numero di ossidazione del boro in (a) $NaBH_4$; (b) $H_2BO_3^-$?

I borani sono una classe numerosa di composti binari di boro e idrogeno elettronpoveri e altamente reattivi. I boroidruri sono utili agenti riducenti. Gli atomi di boro nei boruri formano strutture estese.

CAPITOLO 8E Esercizi

8E.1 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la preparazione industriale dell'alluminio a partire dal suo ossido.

8E.2 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la preparazione industriale del boro impuro.

8E.3 Completate e bilanciate le seguenti equazioni:
(a) $B_2O_3(s) + Mg(l) \rightarrow$
(b) $Al(s) + Cl_2(g) \rightarrow$
(c) $Al(s) + O_2(g) \rightarrow$

8E.4 Completate e bilanciate le seguenti equazioni:
(a) $Al_2O_3(s) + OH^-(aq) \rightarrow$
(b) $Al_2O_3(s) + H_3O^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow$
(c) $B(s) + NH_3(g) \rightarrow$

8E.5 Indicate la possibile struttura di Lewis di B_4O_{10} e ricavate la carica formale di ciascun atomo. *Suggerimento*: vi sono quattro ponti B—H—B.

8E.6 La molecola biatomica BF può essere ottenuta dalla reazione tra BF_3 e B ad alta temperatura e bassa pressione. (a) Determinate la configurazione elettronica della molecola con riferimento agli orbitali molecolari occupati e calcolate l'ordine di legame. (b) CO è isoelettronico con BF. Sotto quali aspetti gli orbitali molecolari delle due molecole si differenziano?

8E.7 Molti composti del gallio presentano strutture simili a quelle dei corrispondenti composti dell'alluminio e del boro. Scrivete la struttura di Lewis di $GaBr_4^-$ e descrivetene la forma.

8E.8 Molti composti del gallio presentano strutture simili a quelle dei corrispondenti composti dell'alluminio e del boro. Scrivete la struttura di Lewis di Ga_2Cl_6 e descrivetene la forma.

CAPITOLO **8F**

Il gruppo 14: la famiglia del carbonio

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica? → **Capitolo 8A** Il carattere periodico

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo? → **Capitolo 8F** Il gruppo 14: la famiglia del carbonio

Il carbonio svolge un ruolo fondamentale nella vita e nell'intelligenza naturale. Il silicio e il germanio sono indispensabili per la tecnologia elettronica e l'intelligenza artificiale (Figura 8F.1). Le proprietà uniche degli elementi del gruppo 14 rendono possibili entrambi i tipi di intelligenza. Il carbonio, in cima al gruppo, forma talmente tanti composti da meritare di per sé un'intera branca della chimica, la chimica organica (Focus 11).

La configurazione elettronica di valenza di tutti i membri del gruppo 14 è ns^2np^2. Negli elementi più leggeri, i quattro elettroni sono all'incirca ugualmente disponibili per il legame, perciò carbonio e silicio sono caratterizzati dalla capacità di formare quattro legami covalenti. Tuttavia, come per il gruppo 13, gli elementi più pesanti manifestano l'effetto della coppia inerte (Capitolo 1F), e di conseguenza il numero di ossidazione più comune del piombo è +2.

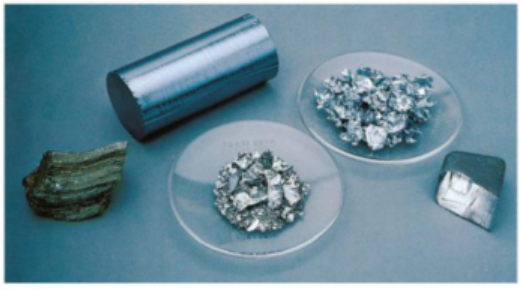


Figura 8F.1 Gli elementi del gruppo 14. In secondo piano, da sinistra a destra: silicio e stagno. In primo piano: carbonio (grafite), germanio e piombo. (© 1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

8F.1 Gli elementi del gruppo 14

Gli elementi del gruppo 14 mostrano carattere metallico crescente scendendo lungo il gruppo (Tabella 8F.1). Il carbonio è decisamente un non metallo; i suoi ossidi e quelli del silicio sono acidi. Il germanio è un metalloide tipico, in quanto manifesta proprietà metalliche o non metalliche a seconda dell'altro elemento presente nel composto. Lo stagno, e ancor più il piombo, hanno proprietà metalliche ben definite; tuttavia il primo, pur essendo classificato come un metallo, nella tavola periodica non è lontano dai metalloidi, per cui presenta alcune proprietà anfotere. Per esempio, lo stagno reagisce a caldo sia con l'acido cloridrico concentrato sia con gli alcali:

$$Sn(s) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\ H_2O(l)$$
$$Sn(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Sn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

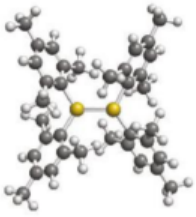
Tabella 8F.1

Elementi del gruppo 14

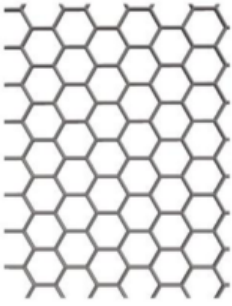
Configurazione elettronica di valenza: $ns^2\ np^2$

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Forma normale*
6	carbonio	C	12,01	3370s†	—	1,9-2,3	non metallo nero (grafite)
						3,2-3,5	non metallo trasparente (diamante)
							non metallo arancio (fullerite)
14	silicio	Si	28,09	1410	2620	2,33	metalloide grigio
32	germanio	Ge	72,61	937	2830	5,32	metalloide bianco-grigio
50	stagno	Sn	118,71	232	2720	7,29	metallo bianco lucente
82	piombo	Pb	207,2	328	1760	11,34	metallo bianco-blu lucente

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.
† Il simbolo s indica che l'elemento sublima.



1 Tetramesitildisilene



2 Grafene

Il premio Nobel per la fisica nel 2010 fu assegnato ad Andre Geim e Konstantin Novoselov dell'università di Manchester, in Inghilterra, «per esperimenti innovativi sul materiale bidimensionale grafene».

(a) Carbonio Poiché il carbonio (C) è situato in cima al gruppo, ci aspettiamo che esso differisca dagli altri elementi del gruppo. Alcune differenze tra carbonio e silicio derivano dal più breve raggio atomico del primo, che spiega la maggiore diffusione dei doppi legami C═C e C═O rispetto a quelli Si═Si e Si═O. Gli atomi di silicio sono troppo grandi per consentire la sovrapposizione laterale di orbitali *p* necessaria per la formazione del legame π; tale sovrapposizione è possibile solo in particolari disposizioni forzate nelle quali altri gruppi di atomi comprimono i due atomi di silicio, oppure proteggono il fragile doppio legame dall'attacco impedendo ai reagenti di avvicinarsi, come accade nel tetramesitildisilene (**1**). Il diossido di carbonio, costituito da molecole distinte di O═C═O, è il gas che esaliamo con il respiro. Il diossido di silicio (silice), costituito da reticoli di gruppi —O—Si—O—, è un minerale sul quale spesso camminiamo.

I composti del silicio possono anche agire da acidi di Lewis, mentre quelli del carbonio non ne sono capaci. Poiché l'atomo di silicio è più grande dell'atomo di carbonio e può espandere il proprio guscio di valenza usando gli orbitali *d*, può accogliere la coppia solitaria della base di Lewis che lo attacca. L'atomo di carbonio è più piccolo e non ha orbitali *d* disponibili, per cui in genere non può comportarsi da acido di Lewis. Un'eccezione a questo comportamento si verifica quando l'atomo di carbonio forma legami multipli, perché in tal caso il legame π può cedere il posto alla formazione di un legame σ, come per esempio nella reazione tra CO_2 e H_2O (Capitolo 6A).

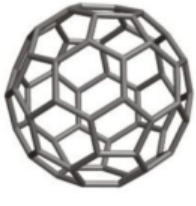
Il carbonio solido esiste come grafite, diamante e altri allotropi quali i fullereni, la cui struttura è simile a quella della grafite. In condizioni ordinarie, la grafite è l'allotropo termodinamicamente più stabile. Essa è costituita da fogli di atomi di carbonio disposti secondo una struttura a nido d'ape esagonale; i singoli fogli sono noti come *grafene* (**2**), che riveste attualmente grande interesse per via delle sue proprietà elettriche, ottiche e meccaniche.

Pur essendo un monostrato estremamente sottile, il grafene è altamente opaco, ha una conduttività termica maggiore del diamante ed è uno dei materiali più resistenti conosciuti. Il grafene e i suoi derivati si rivelano promettenti non solo nelle nanoscienze per la creazione di circuiti elettronici miniaturizzati, ma anche in svariate applicazioni, da quelle quasi frivole come la distillazione della vodka a temperatura ambiente, ad altre seriamente utili come l'azione antibatterica e le celle solari.

Il *coke* è una forma impura di carbonio che si ottiene dal residuo solido al termine della distillazione distruttiva del carbone; essendo poco costoso, trova largo impiego nella produzione dell'acciaio (Capitolo 9B). La *fuliggine* e il *nerofumo* contengono piccolissimi cristalli di grafite e altre forme di carbonio. Il nerofumo, che si produce scaldando gli idrocarburi gassosi a quasi 1000 °C in assenza di aria, è usato per rinforzare la gomma, come additivo dei pigmenti e negli inchiostri da stampa. Il *carbonio attivo*, chiamato anche carbone attivo, è costituito da granuli di carbonio microcristallino. Viene prodotto scaldando la materia organica di rifiuto in assenza di aria e poi trattandola per aumentarne la porosità. L'elevatissima area superficiale specifica del carbone poroso (fino a 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$, tale per cui 1 g occupa l'area di due campi da tennis) gli consente di rimuovere per adsorbimento le impurezze organiche dai liquidi e dai gas. Lo si adopera nei purificatori d'aria, nelle maschere antigas e nei filtri per acquari. Su scala più vasta, il carbone attivo è usato negli impianti di purificazione delle acque per eliminare i composti organici dall'acqua potabile.

Nel diamante, ogni atomo di carbonio è ibridato sp^3 ed è legato tetraedricamente ai suoi quattro vicini, con tutti gli elettroni coinvolti in legami σ C—C (vedi Figura 3H.6). La grafite, invece, è costituita da lamine piane di atomi di carbonio ibridati sp^2 disposti secondo un reticolo esagonale (vedi Figura 3H.8 e la descrizione della grafite nel Capitolo 3H). La grafite rinvenibile in natura è frutto di mutamenti avvenuti in antichi resti organici. Nell'industria la grafite pura è prodotta facendo passare una corrente elettrica intensa attraverso barre di coke.

I chimici rimasero molto sorpresi quando, nel 1985, furono identificate per la prima volta molecole di carbonio a forma di pallone da calcio, soprattutto perché potevano risultare perfino più abbondanti della grafite e del diamante! La molecola di C_{60} (**3**) è chiamata buckminsterfullerene dal nome dell'archi-



3 Buckminsterfullerene, C_{60}

tetto americano R. Buckminster Fuller, celebre per aver diffuso cupole geodetiche di forma simile. In meno di due anni gli scienziati erano riusciti a fabbricare il buckminsterfullerene in una forma solida cristallina detta *fullerite* (Figura 8F.2). La scoperta di questa molecola e di altre con struttura simile, come il C_{70}, ha aperto le porte di un intero nuovo campo della chimica. Per esempio, l'interno della molecola di C_{60} è abbastanza grande da contenere l'atomo di un altro elemento, e i chimici sono ora impegnati a preparare un'intera nuova tavola periodica di questi atomi «cellofanati».

I *fullereni* sono i membri della famiglia di molecole che assomigliano al buckminsterfullerene (e lo comprendono). Si formano nel fumo delle fiamme e nelle giganti rosse (stelle con bassa temperatura superficiale e grande diametro), per cui l'universo potrebbe contenerne quantità immense. Grafite e diamante sono solidi reticolari insolubili in tutti i solventi liquidi, a eccezione di alcuni metalli liquidi. I fullereni, invece, avendo un carattere molecolare, si sciolgono in solventi adatti (per esempio il benzene): il buckminsterfullerene in quanto tale forma una soluzione rosso-bruna. Oggigiorno la fullerite ha pochi usi, ma alcuni composti dei fullereni sono assai promettenti. Per esempio, K_3C_{60} è un superconduttore sotto i 18 K, mentre altri composti sembrano attivi contro i tumori e altre malattie quali l'AIDS.

I *nanotubi di carbonio* sono tubi concentrici con pareti simili a fogli di grafite arrotolati a cilindro. Queste minuscole strutture formano forti fibre conduttrici ad elevata area superficiale. Le loro proprietà sono insolitamente interessanti e promettenti, tanto da aver dato grande impulso alla ricerca nel campo delle nanotecnologie. Il Capitolo 3J descrive alcune applicazioni dei nanomateriali ottenuti posizionando carbonio e silicio in particolari configurazioni, mentre la Scheda 8F.1 esamina i materiali ottenuti dall'assemblaggio di molecole di carbonio e composti del silicio in strutture organizzate.

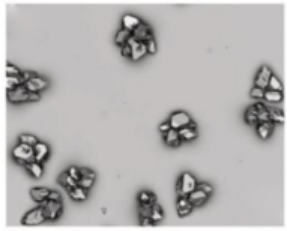


Figura 8F.2 Cristalli di fullerite, costituiti da molecole di buckminsterfullerene impacchettate in un reticolo compatto. (Ristampata con l'autorizzazione di Takeyama, Y. Et al. "Ionic liquid-mediated epitaxy of high-quality C_{60} cristallites in a vacuum" CrystEngComm, 2012, 14, 4939-4945. Autorizzazione ottenuta da Copyright Clearance Center, Inc.)

SCHEDA 8F.1 Le frontiere della chimica I materiali autoassemblanti

La prima preoccupazione degli scienziati che progettano nanomateriali è quella di trovare un modo per costringere le molecole a organizzarsi nella nanostruttura desiderata. Molti processi biologici operano a livello di nanoscala. Le proteine, per esempio, si ripiegano in forme che ne ottimizzano la funzione (Capitolo 11E); le membrane cellulari si formano spontaneamente quando determinate molecole lipidiche vengono a contatto con l'acqua (Capitolo 5D); le molecole del DNA dei nostri geni si replicano ogni volta che la cellula si divide. L'espressione *autoassemblaggio delle molecole*, pur avendo varie definizioni, comunemente assume il significato di «formazione spontanea di strutture organizzate a partire da singoli componenti».

L'autoassemblaggio può essere statico o dinamico. Nell'*autoassemblaggio statico*, la struttura formata è stabile e il processo non si inverte facilmente. Ne sono esempi l'avvolgimento delle catene polipeptidiche in proteine e la formazione della doppia elica di DNA. L'*autoassemblaggio dinamico* comporta interazioni che dissipano energia e si invertono con facilità. Due esempi sono le reazioni chimiche oscillanti e le figure di convezione. Su scala macroscopica, un banco di pesci o uno stormo di uccelli migratori costituisce un esempio di autoassemblaggio dinamico. L'area di autoassemblaggio più promettente, però, si trova a metà tra il campo molecolare e quello macroscopico, in cui diventa possibile progettare sensori e macchine su nanoscala per eseguire determinati compiti. La strategia di progettare materiali capaci di assemblarsi da soli sta già producendo i suoi frutti, con materiali capaci di rispondere a determinati stimoli e di agire in modi intelligenti (Figura 1).

La prossima volta che userete un paio di pattini in linea potreste trovarvi a sfruttare un materiale autoassemblante. Uno di questi tipi di pattini contiene nella scarpa un «gel intelligente» che è liquido a temperature ordinarie, ma si assembla in un gel gommoso e stabile appena esposto alla temperatura corporea. Il gel riempie lo spazio tra il rivestimento interno dello scarpone e le parti laterali e, una volta allacciato il pattino, si rassoda adattandosi alla forma esatta del piede. In genere, un gel di questo tipo è costituito da una sospensione acquosa di molecole organiche a catena lunga contenenti diverse regioni, alcune delle quali stabiliscono legami intermolecolari deboli, altre forti. Il modo in cui le catene si avvolgono è determinato dalla temperatura. A bassa temperatura, le regioni con forze intermolecolari intense sono rivolte verso l'interno, per cui le molecole rimangono in soluzione liquida. Ad alta temperatura, invece, queste regioni sono rivolte verso l'esterno, dove possono attrarre altre catene formando un reticolo flessibile ma compatto (Figura 2).



Figura 1 Nella reazione di Belousov-Zhabotinskii si formano spontaneamente figure regolari e belle a causa di reazioni in competizione che provocano un'oscillazione nelle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

Un altro tipo di gel è costituito dai gel soffici che si dilatano o si contraggono cambiando la struttura in risposta a uno stimolo elettrico; questi vengono studiati per la

(*segue*)

SCHEDA 8F.1 (*continua*)

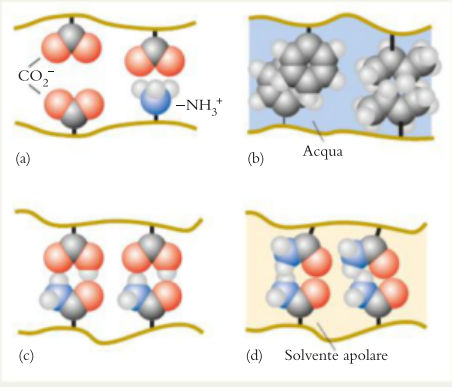


Figura 2 Questi quattro tipi di forze sono responsabili del comportamento adattativo dei gel intelligenti. Le varie forze entrano in gioco quando la trama di catene del polimero viene perturbata. (a) Le regioni ioniche cariche si attraggono o si respingono. (b) Le regioni idrofobe apolari escludono l'acqua. (c) I legami a idrogeno si possono formare tra una catena e l'altra. (d) Le interazioni dipolo-dipolo possono attrarre o respingere le catene.

realizzazione di arti artificiali capaci di rispondere come quelli veri. Un materiale attualmente allo studio per la fabbricazione di muscoli artificiali contiene una miscela di polimeri, olio al silicone (un polimero con una catena principale $-(O-Si-O-Si-)_n-$ e catene laterali idrocarburiche) e sali. Esposte a un campo elettrico, le molecole del gel soffice si riorganizzano in modo tale per cui il materiale si contrae e si indurisce. Il materiale irrigidito, se colpito, si può rompere, ma ammorbidendosi riforma il gel. La transizione tra stato solido e stato di gel è dunque reversibile.

Un altro recente sviluppo è rappresentato dalla creazione, per autoassemblaggio, di molecole che si comportano come minuscoli motori quando vengono esposte alla luce o ricevono energia dall'ossidazione catalizzata del glucosio. Questi motori in miniatura possono persino ruotare in una direzione specifica, anziché muoversi casualmente in senso orario o antiorario. Sono stati prodotti anche motori molecolari che possono essere fatti funzionare «in retromarcia» mediante l'aggiunta di una base (allo scopo di rimuovere un protone cruciale per il loro movimento).

Come potreste contribuire?

Le proprietà dei materiali autoassemblati devono essere studiate e classificate. Per esempio, come fanno le molecole di una miscela a riconoscersi tra loro? Bisogna inoltre progettare strategie per promuovere l'autoassemblaggio. Sono stati creati aggregati semplici bidimensionali; ora occorre estendere queste tecniche alle tre dimensioni. Stanno emergendo applicazioni nel campo della nanotecnologia, della microelettronica e della robotica, così come nella medicina, dove i biosensori si sono dimostrati altamente selettivi nell'individuare tossine e agenti biologici.

Esercizio correlato: 8.29

Ulteriori letture

R. Dagani, "Intelligent gels", *Chemical and Engineering News*, 9 giugno 1997, pagg. 26–27.
J. S. Moore e M. L. Kraft, "Synchronized self-assembly", *Science*, vol. 320, 2 maggio 2008, pagg. 620–621.
G. Whitesides e B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales", *Science*, vol. 295, 29 marzo 2002, pagg. 2418–2421.
"Innovative imaging technique clarifies molecular self-assembly", 5 maggio 2014, http://phys.org/news/2014-05-imaging-technique-molecular-self-assembly.html.

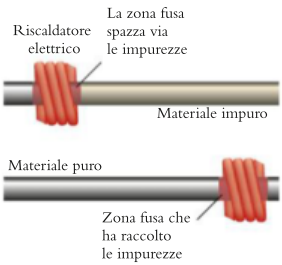


Figura 8F.3 Nella tecnica della raffinazione a zona si fa scorrere ripetutamente una zona fusa da un'estremità all'altra del campione solido. Le impurezze si raccolgono nella zona fusa e si spostano lungo il solido insieme al riscaldatore, lasciando la sostanza pura dietro di sé.

(b) Silicio Il silicio (Si) è il secondo elemento per abbondanza nella crosta terrestre. Si rinviene in larga misura nelle rocce sotto forma di *silicati*, composti che contengono lo ione silicato (SiO_3^{2-}), e come silice (SiO_2) nella sabbia (Capitolo 3I). Il silicio puro è ricavato dalla *quarzite*, una forma granulare di *quarzo* (che è a sua volta un'altra fase solida di SiO_2), mediante riduzione con carbonio altamente puro in fornace ad arco elettrico:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2\,CO(g)$$

Il prodotto grezzo è esposto al cloro per formare tetracloruro di silicio, che viene poi distillato e ridotto con idrogeno a una forma più pura dell'elemento:

$$SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\,HCl(g)$$

Prima di poter utilizzare il silicio per fabbricare i semiconduttori, è necessario purificarlo ulteriormente. Uno dei metodi di purificazione consiste nel far crescere un singolo cristallo di grandi dimensioni estraendo lentamente una barretta solida dall'elemento fuso. Successivamente si passa alla **raffinazione a zona**, nella quale una zona fusa calda viene trascinata da una estremità di un campione cilindrico all'altra, raccogliendo durante il passaggio le impurezze (Figura 8F.3). Il risultato è un silicio «ultrapuro», che contiene meno di un atomo di impurezza per miliardo di atomi di Si. Una tecnica alternativa è la decomposizione del silano (SiH_4) per mezzo di una scarica elettrica. Questo metodo produce una forma amorfa di silicio con un contenuto significativo di idrogeno. Il *silicio amorfo* è utilizzato nei dispositivi fotovoltaici, che ricavano elettricità dalla luce solare.

(c) Germanio, stagno e piombo Il germanio (Ge) viene recuperato dalla fuliggine degli impianti industriali che trattano i minerali di zinco (nei quali ricorre come impurezza). È impiegato principalmente nell'industria dei semiconduttori per produrre circuiti integrati molto veloci.

Lo stagno (Sn) e il piombo (Pb) si ottengono con grande facilità dai rispettivi minerali e sono noti fin dall'antichità. Lo stagno si trova nel minerale *cassiterite* (SnO_2) e si ottiene per riduzione con carbonio a 1200 °C:

$$SnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{1200\ °C} Sn(l) + CO_2(g)$$

Il minerale più importante del piombo è la *galena* (PbS). Questa viene arrostita all'aria trasformandosi in ossido di piombo (PbO), che viene poi ridotto con monossido di carbonio:

$$2\ PbS(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ PbO(s) + 2\ SO_2(g)$$
$$PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(s) + CO_2(g)$$

Lo stagno è costoso e poco resistente, però resiste alla corrosione. Il suo impiego principale è la stagnatura, che rappresenta il 40% del consumo. Lo stagno è usato anche in alcune leghe come bronzo e peltro (Capitolo 3I).

La durevolezza del piombo (dovuta all'inerzia chimica) e la sua malleabilità lo rendono utile nell'industria delle costruzioni. L'inerzia del piombo in condizioni ordinarie è riconducibile alla passivazione della superficie a opera di ossidi, cloruri e solfati (Capitolo 6N). Un'altra importante proprietà del piombo è la sua elevata densità, che lo rende utile come schermo contro le radiazioni in quanto i suoi numerosi elettroni assorbono la radiazione ad alta energia. Un tempo il piombo era impiegato come additivo nelle benzine (piombo tetraetile, $Pb(CH_2CH_3)_4$), ma quest'uso è stato vietato in molti Paesi per via della tossicità del metallo e delle preoccupazioni legate al suo accumulo nell'ambiente. Oggigiorno, l'utilizzo principale del piombo riguarda la fabbricazione di elettrodi per gli accumulatori elettrici (vedi l'«Interludio» a p. 620).

Il carattere metallico aumenta sensibilmente scendendo lungo il gruppo 14. Il carbonio è l'unico membro del gruppo che forma spesso legami multipli con se stesso; gli atomi di silicio con legami singoli possono agire da acidi di Lewis, perché l'atomo di silicio è in grado di espandere il proprio guscio di valenza. Il carbonio presenta un'importante serie di allotropi: diamante, grafite e fullereni.

8F.2 Ossidi del carbonio e del silicio

Gli ossidi del carbonio e del silicio sono estremamente importanti nell'industria, poiché costituiscono la materia prima per la preparazione di tanti altri materiali come il cemento. Questi ossidi, però, hanno proprietà molto diverse: gli ossidi del carbonio sono gassosi, quelli del silicio sono solidi.

Riflessione A che cosa è dovuta la differenza di proprietà degli ossidi del carbonio e del silicio?

(a) Carbonio Il diossido di carbonio (CO_2) si forma bruciando materia organica in abbondanza di aria, nonché durante la respirazione degli animali. Esiste la fondata preoccupazione che l'aumento di CO_2 atmosferica dovuto all'uso dei combustibili fossili contribuisca al riscaldamento globale del pianeta (Scheda 8B.1).

Il diossido di carbonio è l'anidride acida dell'acido carbonico (H_2CO_3), che si forma quando il gas si scioglie in acqua. Non tutte le molecole disciolte, però, reagiscono dando l'acido; anzi, la soluzione di CO_2 in acqua è una miscela all'equilibrio di CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- e una piccolissima quantità di CO_3^{2-}. Le bevande gassate sono preparate introducendo CO_2 a pressione parziale elevata nell'acqua. Al momento di aprire una bottiglia o una lattina, la pressione parziale del gas si abbassa e l'equilibrio $H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$ si sposta da H_2CO_3 verso CO_2, per cui il liquido diventa effervescente.

Il monossido di carbonio (CO) si ottiene quando il carbone o i composti organici bruciano in difetto di aria, come accade nelle sigarette, nei motori

d'automobile mal regolati e nella brace di carbone. Industrialmente è prodotto come gas di sintesi con la reazione di reforming (Capitolo 8B). Il monossido di carbonio è l'anidride formale dell'acido formico (HCOOH); il gas può essere prodotto in laboratorio disidratando l'acido formico con acido solforico concentrato a caldo:

$$HCOOH(l) \xrightarrow{150\ ^\circ C,\ H_2SO_4} CO(g) + H_2O(l)$$

La reazione inversa non si può realizzare direttamente, ma l'ossido di carbonio riesce a reagire con gli ioni idrossido delle basi a caldo producendo ioni formiato:

$$CO(g) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq)$$

Il monossido di carbonio è un gas incolore, inodore, infiammabile, quasi insolubile e molto tossico che condensa in un liquido incolore a $-90\ ^\circ C$. Non è molto reattivo, in gran parte per la sua entalpia di legame ($1074\ kJ \cdot mol^{-1}$), superiore a quella di qualunque altra molecola. È però una base di Lewis, perché la coppia solitaria dell'atomo di carbonio può formare legami covalenti con atomi e ioni del blocco *d*. Il monossido di carbonio è anche un acido di Lewis, in quanto può accettare nei suoi orbitali π antileganti vuoti la nube elettronica di un metallo (Figura 8F.4). Tale duplice carattere rende il monossido di carbonio utilissimo ai fini della formazione dei complessi, tanto che si conoscono diversi metallocarbonili (Capitolo 9B). La complessazione è anche responsabile della tossicità del monossido di carbonio: esso si fissa più fortemente dell'ossigeno al ferro dell'emoglobina, impedendole di accettare l'ossigeno dall'aria presente nei polmoni. Di conseguenza, la vittima muore per soffocamento (Scheda 9C.1).

Dato che può essere ulteriormente ossidato, il monossido di carbonio è un agente riducente. Viene impiegato nella produzione di numerosi metalli, tra cui il piombo e il ferro (Capitolo 9B).

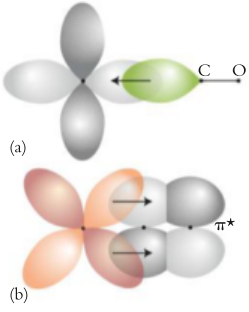


Figura 8F.4 Il monossido di carbonio può legarsi all'atomo di un metallo *d* in due modi: (a) sfruttando la coppia solitaria sull'atomo di C per formare un legame σ, o (b) utilizzando uno dei suoi orbitali π antileganti vuoti per accettare gli elettroni donati da un orbitale *d* dell'atomo metallico.

(b) Silicio La *silice* (SiO_2) è un solido reticolare rigido e duro, insolubile in acqua. In natura si rinviene sotto forma di quarzo e di sabbia; questa è costituita da piccoli frammenti di quarzo solitamente di colore bruno dorato a causa di impurezze costituite da ossidi di ferro. Alcune gemme preziose e semipreziose sono fatte di silice impura (Figura 8F.5). La *pietra focaia* è silice di colore nero dovuto a impurezze di carbonio. Si rimanda al Capitolo 3I per la descrizione delle strutture e degli usi di alcuni silicati.

L'*acido metasilicico* (H_2SiO_3) e l'*acido ortosilicico* (H_4SiO_4) sono acidi deboli; tuttavia, quando si acidifica una soluzione di ortosilicato, invece di H_4SiO_4 si osserva un precipitato gelatinoso di silice:

$$4\ H_3O^+(aq) + SiO_4^{4-}(aq) + x\ H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) \cdot x\ H_2O(gel) + 6\ H_2O(l)$$

Una volta lavato, seccato e macinato, il *gel di silice* possiede un'elevatissima area superficiale specifica (circa $700\ m^2 \cdot g^{-1}$), che lo rende utile come agente disidratante, come supporto per catalizzatori, come imbottitura delle colonne cromatografiche e come isolante termico.



Figura 8F.5 Alcune forme impure di silice considerate pietre semipreziose: ametista (a sinistra), il cui colore è dovuto alle impurezze di Fe^{3+}, agata (al centro) e onice (a destra). (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Autoesame 8F.1A Qual è (a) il numero di ossidazione e (b) la carica formale del carbonio in CO? (Utilizzare la struttura di Lewis :C≡O:)

[*Risposta*: (a) +2; (b) −1]

Autoesame 8F.1B Che tipo di reazione avviene tra il monossido di carbonio e lo ione idrossido?

Il carbonio forma due ossidi importanti: il diossido di carbonio e il monossido di carbonio. Il primo è l'anidride acida dell'acido carbonico, progenitore dei bicarbonati e dei carbonati. La silice è un materiale reticolare duro. Gli acidi del silicio sono acidi deboli.

8F.3 Altri importanti composti del gruppo 14

Il carbonio è l'unico elemento del gruppo 14 capace di formare anioni sia monoatomici sia poliatomici.

Esistono tre classi di carburi: i carburi salini (o di tipo salino), i carburi covalenti e i carburi interstiziali.

I *carburi salini* sono costituiti, nel caso più comune, dai metalli dei gruppi 1 e 2, dall'alluminio e da pochi altri. I metalli del blocco *s* formano carburi salini quando i loro ossidi vengono scaldati con carbonio. Gli anioni presenti nei carburi salini sono C_2^{2-} o C^{4-}. Tutti i carburi C^{4-}, detti *metiluri*, in acqua producono metano e il corrispondente idrossido:

$$Al_4C_3(s) + 12\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ Al(OH)_3(s) + 3\ CH_4(g)$$

Questa reazione mostra che lo ione metiluro è una base di Brønsted fortissima. La specie C_2^{2-} è lo *ione acetiluro*, e i carburi che lo contengono si chiamano *acetiluri*. Anche questo ione è una base forte di Brønsted, per cui gli acetiluri reagiscono con l'acqua producendo etino (acetilene) e l'idrossido corrispondente. Il carburo salino più comune è il carburo di calcio (CaC_2). Una volta esso era usato nelle lanterne dei minatori, nelle quali l'acqua contenuta in un serbatoio veniva fatta gocciolare su un blocchetto di carburo di calcio e l'acetilene che si liberava, bruciando, sprigionava luce.

I *carburi covalenti* comprendono il carburo di silicio (SiC), commercializzato come carborundum:

$$SiO_2(s) + 3\ C(s) \xrightarrow{2000\ °C} SiC(s) + 2\ CO(g)$$

Il carburo di silicio puro è incolore, ma le impurezze di ferro normalmente presenti conferiscono ai cristalli un colore quasi nero. Il carborundum è un eccellente abrasivo in quanto durissimo, con una struttura simile al diamante che si rompe in frammenti dai bordi affilati (Figura 8F.6).

I carburi interstiziali sono composti che si formano per reazione diretta del carbonio con un metallo del blocco *d* a temperature superiori a 2000 °C. Come nel caso dell'acciaio, gli atomi di carbonio fissano gli atomi del metallo in una struttura rigida, dando origine a una sostanza durissima con punto di fusione spesso superiore a 3000 °C. Il carburo di tungsteno (WC) è usato per fabbricare le punte dei trapani.

Tutti gli elementi del gruppo 14 formano tetracloruri liquidi. Il meno stabile è $PbCl_4$, che per riscaldamento a circa 50 °C si decompone in $PbCl_2$ solido. Il tetracloruro di carbonio, CCl_4 (tetraclorometano), è stato ampiamente adoperato come solvente industriale, ma oggi sappiamo che è cancerogeno per cui lo si usa principalmente come materia prima per la preparazione dei clorofluorocarburi. Il tetracloruro di carbonio si forma facendo agire il cloro sul metano:

$$CH_4(g) + 4\ Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta} CCl_4(g, l\ \text{se raffreddato}) + 4\ HCl(g)$$

Il silicio reagisce direttamente con il cloro formando il tetracloruro di silicio ($SiCl_4$). Questo composto differisce profondamente da CCl_4, in quanto reagisce prontamente con l'acqua in qualità di acido di Lewis, accettando una coppia solitaria da H_2O:

$$SiCl_4(l) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\ HCl(aq)$$



Figura 8F.6 Cristalli di carborundum dai bordi fratturati taglienti, che conferiscono alla sostanza il suo potere abrasivo. (Chip Clark-Fundamental Photographs NYC.)

L'uso dei clorofluorocarburi è stato drasticamente ridotto da quando ne sono stati scoperti gli effetti sull'ambiente (vedi Scheda 7E.1).

Dato che il carbonio si lega così facilmente con se stesso, esistono moltissimi idrocarburi (Focus 11). Il silicio forma un piccolo numero di composti idrogenati detti *silani*, il cui esponente più semplice è il silano propriamente detto (SiH_4), analogo del metano.

Il silano assorbe rapidamente acqua, per cui viene usato come deumidificatore e negli adesivi per ambienti umidi. Il silano è molto più reattivo del metano e si infiamma al semplice contatto con l'aria. In acqua pura sopravvive, ma basta che sia presente una traccia di base ed esso forma SiO_2:

$$SiH_4(g) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{OH^-} SiO_2(s) + 4\,H_2(g)$$

Riflessione Ritenete plausibile l'esistenza di forme aliene basate sul silicio?

Autoesame 8F.2A Entrambi gli ioni carburo C_2^{2-} e C^{4-} reagiscono con l'acqua comportandosi da basi. Quale dei due è la base più forte? Perché?

[*Risposta*: Lo ione C^{4-}, perché ha una carica negativa maggiore]

Autoesame 8F.2B Spiegate il fatto che SiH_4 reagisce con l'acqua contenente ioni OH^- mentre CH_4 non fa altrettanto.

Il carbonio forma carburi ionici con i metalli dei gruppi 1 e 2. I carburi covalenti e interstiziali sono durissimi. I composti del silicio sono più reattivi di quelli del carbonio e agiscono da acidi di Lewis.

CAPITOLO 8F Esercizi

8F.1 Descrivete le fonti di silicio e scrivete le equazioni bilanciate per i tre stadi della sua preparazione industriale.

8F.2 Spiegate perché le dimensioni dell'atomo di silicio non permettono l'esistenza di un analogo della grafite a base di silicio.

8F.3 Assegnate il numero di ossidazione al germanio nei seguenti composti e ioni: (a) GeO_4^{4-}; (b) $K_4Ge_4Te_{10}$; (c) Ca_3GeO_5.

8F.4 Assegnate il numero di ossidazione allo stagno nei seguenti composti e ioni:
(a) $Sn(OH)_6^{2-}$; (b) $SnHPO_3$; (c) $NaSn_2F_5$.

8F.5 Bilanciate le seguenti equazioni e stabilite se si tratta di reazioni redox o acido-base:
(a) $MgC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Mg(OH)_2(s)$
(b) $Pb(NO)_2(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

8F.6 Bilanciate le seguenti equazioni e stabilite se si tratta di reazioni acido-base o redox:
(a) $CH_4(g) + S_8(s) \rightarrow CS_2(l) + H_2S(g)$
(b) $Sn(s) + KOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow K_2Sn(OH)_6(aq) + H_2(g)$

8F.7 Calcolate i valori di $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ relativi alla produzione di silicio ultrapuro mediante la reazione:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s, \text{grafite}) \rightarrow Si(s) + 2\,CO(g) \text{ a } 25\ °C$$

Stimate la temperatura alla quale la costante di equilibrio diventa maggiore di 1.

8F.8 Calcolate i valori di $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ relativi alla reazione:

$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) \text{ a } 25\ °C$$

Stimate la temperatura alla quale la costante di equilibrio diventa minore di 1.

CAPITOLO **8G**

Il gruppo 15: la famiglia dell'azoto

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica?

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo?

Capitolo 8A Il carattere periodico → **Capitolo 8G** Il gruppo 15: la famiglia dell'azoto

Gli atomi degli elementi appartenenti al gruppo 15 presentano la configurazione elettronica esterna ns^2np^3 (Tabella 8G.1). Nell'ambito del gruppo le proprietà fisiche e chimiche variano in misura cospicua, dall'azoto, un gas quasi del tutto inerte, al fosforo, un non metallo tenero talmente reattivo da infiammarsi all'aria, agli importanti semiconduttori arsenico e antimonio, fino al bismuto, in larga misura metallico (Figura 8G.1). Il numero di ossidazione degli elementi del gruppo 15 varia da –3 a +5, ma solo azoto e fosforo mostrano tutti i possibili stati di ossidazione.

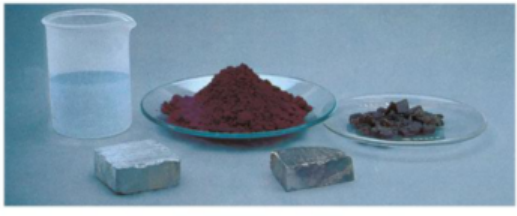


Figura 8G.1 Gli elementi del gruppo 15. In secondo piano, da sinistra a destra: azoto liquido, fosforo rosso e arsenico. In primo piano, da sinistra a destra: antimonio e bismuto. (© 1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

8G.1 Gli elementi del gruppo 15

Il carattere metallico degli elementi del gruppo 15 aumenta scendendo lungo il gruppo, ma l'unico elemento davvero metallico è il bismuto, in fondo al gruppo.

(a) Azoto Nella crosta terrestre l'azoto (N) è raro, ma allo stato elementare costituisce il componente principale dell'atmosfera (76% in massa). L'azoto puro si ottiene per distillazione frazionata dell'aria liquida. L'aria viene raffreddata al di sotto di –196 °C mediante une serie di espansioni e compressioni ripetute in una macchina frigorifera come quella illustrata nel Capitolo 3E; la miscela liquida viene successivamente scaldata e l'azoto (p.e. –196 °C) evapora per ebollizione. L'azoto gassoso prodotto industrialmente serve principalmente da materia prima per la produzione dell'ammoniaca; quello liquido è usato come refrigerante.

Le piante hanno bisogno di azoto per crescere, ma non possono utilizzarlo direttamente perché la forza del legame N≡N (944 $kJ \cdot mol^{-1}$) rende l'azoto un gas inerte quasi come i gas nobili. Per rendersi disponibile agli organismi, l'azoto deve prima essere «fissato», cioè combinato con altri elementi per formare composti utilizzabili. Una volta fissato, l'azoto può anche essere trasformato

O Lavoisier chiamò questo elemento *azoto*, che vuol dire «privo di vita». Curiosamente, come oggi sappiamo, non vi sarebbe vita se mancasse l'azoto.

Tabella 8G.1
Elementi del gruppo 15

Configurazione elettronica di valenza: ns^2np^3

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Forma normale*
7	azoto	N	14,01	−210	−196	1,04†	gas incolore
15	fosforo	P	30,97	44	280	1,82	non metallo bianco o rosso
33	arsenico	As	74,92	613s‡	–	5,78	metalloide grigio
51	antimonio	Sb	121,76	631	1750	6,69	metalloide bianco-blu lucente
83	bismuto	Bi	208,98	271	1650	8,90	metallo bianco-rosa

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.
† Per il liquido al suo punto di ebollizione.
‡ Il simbolo s indica che il metallo sublima.

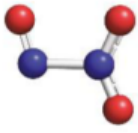


Figura 8G.2 I batteri che popolano i noduli radicali di questa pianta di piselli fissano l'azoto atmosferico e lo rendono utilizzabile da parte della pianta. (Hugh Spencer/Science Source.)

in altri composti utili come farmaci, fertilizzanti, esplosivi e materie plastiche. I lampi trasformano una certa quantità di azoto atmosferico nei suoi ossidi, che si dissolvono nella pioggia e cadono al suolo. Alcuni batteri capaci di fissare l'azoto vivono nei noduli radicali del trifoglio, dei fagioli, dei piselli, dell'erba medica e di altre leguminose (Figura 8G.2). Un campo di ricerca intensamente attivo riguarda i catalizzatori capaci di imitare l'attività di questi batteri e di fissare l'azoto a temperatura ordinaria. Al momento la via industriale principale per fissare l'azoto è la sintesi di Haber dell'ammoniaca, che però richiede pressioni elevate e costose (Capitolo 5J).

L'azoto si differenzia dai suoi congeneri sotto diversi aspetti. Per esempio, è altamente elettronegativo ($\chi = 3{,}0$, quasi quanto il cloro) e, grazie a tale proprietà, è l'unico elemento del gruppo 15 a formare idruri capaci di legami a idrogeno. Inoltre, poiché i suoi atomi sono piccoli, l'azoto può formare legami multipli con altri atomi del periodo 2 utilizzando i suoi orbitali *p*.

Un'altra importante proprietà chimica dell'azoto è l'ampio intervallo dei numeri di ossidazione: si conoscono composti per tutti i numeri di ossidazione interi da -3 (in NH_3) a $+5$ (nell'acido nitrico e nei nitrati). L'azoto presenta anche numeri di ossidazione frazionari, per esempio $-1/3$ nello ione azoturo (N_3^-).



1 Triossido di diazoto, N_2O_3

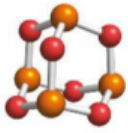
(b) Fosforo Il raggio atomico del fosforo (P) è più grande di circa il 50% rispetto a quello dell'azoto, perciò due atomi di fosforo sono troppo grandi per avvicinarsi abbastanza da consentire la sovrapposizione dei loro orbitali 3*p* e la conseguente formazione di legami π. Ciò fa sì che, mentre l'azoto può dare strutture a legami multipli quali N_2O_3 (**1**), il fosforo forma più legami semplici, come in P_4O_6 (**2**). Le dimensioni dei suoi atomi e la disponibilità degli orbitali 3*d* consentono al fosforo di formare fino a sei legami (come in PCl_6^-), mentre l'azoto può formarne solo quattro (Capitolo 2C).

Il fosforo si ricava dalle *apatiti*, forme minerali del fosfato di calcio, $Ca_3(PO_4)_2$. Il materiale roccioso viene scaldato in un forno elettrico con carbonio e sabbia:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \xrightarrow{\Delta} P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g)$$

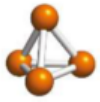
Il vapore di fosforo condensa sotto forma di *fosforo bianco*, un solido molecolare bianco, tenero e tossico costituito da molecole tetraedriche di P_4 (**3**). Questo allotropo è fortemente reattivo, in parte a causa della tensione associata agli angoli di 60° tra i legami. È molto pericoloso da maneggiare, perché brucia a contatto con l'aria e può causare gravi ustioni. Il fosforo bianco viene conservato normalmente sott'acqua e, scaldato in assenza di aria, si trasforma in *fosforo rosso*. Quest'ultimo è meno reattivo, ma si può infiammare per attrito e, per via di tale proprietà, viene usato per realizzare la superficie di sfregamento delle scatole di fiammiferi. L'attrito generato strofinando il fiammifero sulla superficie infiamma il fosforo che, a sua volta, dà fuoco al materiale altamente infiammabile presente nella capocchia del fiammifero. Si ritiene che il fosforo rosso sia costituito da catene di tetraedri P_4 legati tra loro.

Il nome *fosforo* significa «portatore di luce».



2 Ossido di fosforo(III), P_4O_6

Riflessione Qual è l'origine molecolare della frizione?



3 Fosforo, P_4

Il vapore sprigionato dal fosforo bianco brilla di luce giallo-verde in aria umida. Questo fenomeno deriva dal fatto che gli ossidi prodotti dalla reazione del fosforo con l'ossigeno dell'aria si formano in stati elettronicamente eccitati e, mentre gli elettroni ricadono nel proprio stato fondamentale, il materiale emette luce secondo un processo noto come chemiluminescenza (Capitolo 3J).

(c) Arsenico, antimonio e bismuto Arsenico (As) e antimonio (Sb) sono metalloidi noti allo stato puro fin dall'antichità, in quanto facilmente ottenibili dai propri minerali (Figura 8G.3). Allo stato elementare sono usati principalmente nell'industria dei semiconduttori e, in lega con il piombo, nella fabbricazione di elettrodi per accumulatori. L'arseniuro di gallio si adopera nei laser, compresi quelli dei lettori di CD.



Figura 8G.3 I minerali (da sinistra a destra) orpimento (As_2S_3), stibnite (Sb_2S_3), e realgar (As_4S_4), sono stati tutti sfruttati come fonti di elementi del gruppo 15. (© 1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

Il bismuto (Bi) metallico, con i suoi grandi atomi debolmente legati, ha un basso punto di fusione e serve a fabbricare le leghe utilizzate come sensori antincendio nei sistemi di estinzione a pioggia: la lega fonde a causa dell'incendio, attivando lo spruzzatore. Al pari del ghiaccio, il bismuto solido è meno denso del liquido; di conseguenza, il bismuto fuso non si contrae solidificando, il che permette di utilizzarlo per gli stampi a bassa temperatura.

L'azoto allo stato elementare è inerte, principalmente a causa del suo forte triplo legame. Il fosforo bianco è altamente reattivo. La differenza di proprietà tra i non metalli azoto e fosforo è dovuta al maggiore raggio atomico e alla minore elettronegatività del fosforo, nonché alla disponibilità di orbitali d nel suo guscio di valenza. Il carattere metallico aumenta scendendo lungo il gruppo.

8G.2 Composti con l'idrogeno e gli alogeni

I composti degli elementi del gruppo 15 con l'idrogeno e gli alogeni hanno una vasta gamma di importanti applicazioni: l'ammoniaca, per esempio, riveste un ruolo fondamentale in agricoltura. La differenza tra i composti dell'azoto e quelli del fosforo illustra anche l'importanza del raggio atomico dell'elemento nel controllare il tipo di composti che esso può formare.

(a) Azoto Il composto idrogenato di gran lunga più importante nell'ambito degli elementi del gruppo 15 è l'ammoniaca (NH_3), che viene fabbricata in quantità enormi (oltre 140 Mt in tutto il mondo nel 2015) con il processo Haber (Capitolo 5J). Piccole quantità di ammoniaca sono presenti naturalmente nell'atmosfera in seguito alla decomposizione batterica di materie organiche in assenza di aria; questo fenomeno si verifica di norma nei fiumi e nei laghi, nelle paludi e nelle stalle.

L'ammoniaca è un gas tossico di odore pungente che condensa in un liquido incolore a -33 °C. Allo stato liquido possiede proprietà fisiche simili all'acqua, compresa la capacità di agire come solvente nei confronti di numerose sostanze. Poiché il momento di dipolo della molecola di NH_3 (1,47 D) è inferiore a quello della molecola di H_2O (1,85 D), l'ammoniaca non riesce a sciogliere i sali a forte carattere ionico come KCl. I sali con anioni polarizzabili tendono invece a essere più solubili; per esempio, gli ioduri lo sono più dei cloruri. L'ammoniaca liquida subisce autoprotolisi in misura molto minore rispetto all'acqua:

$$2\,NH_3(am) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am)$$
$$K_{am} = [NH_4^+][NH_2^-] = 1 \times 10^{-33} \text{ a } -35\ ^\circ\text{C}$$

Di conseguenza, basi che sarebbero totalmente protonate in acqua, come l'anione ciclopentadienuro ($C_5H_5^-$), in ammoniaca si comportano da basi debolissime.

L'ammoniaca è molto solubile in acqua, perché le molecole di NH_3 possono formare legami a idrogeno con le molecole di H_2O. In ambiente acquoso, l'ammoniaca è una base di Brønsted debole; è anche però una base di Lewis discretamente forte, soprattutto nei confronti degli elementi del blocco *d*. Per esempio, reagisce con gli ioni $Cu^{2+}(aq)$ fornendo un complesso blu intenso (**Figura 8G.4**):

$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$$

Sottoposti a riscaldamento, i sali di ammonio si decompongono:

$$(NH_4)_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

I «sali», usati un tempo come stimolanti per far rinvenire le persone svenute, sfruttavano proprio l'odore pungente del carbonato di ammonio in decomposizione.

Il catione ammonio dei sali ammonici può essere ossidato da un anione a carattere ossidante come il nitrato. I prodotti dipendono dalla temperatura di reazione:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250\ ^\circ\text{C}} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$
$$2\,NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>300\ ^\circ\text{C}} 2\,N_2(g) + O_2(g) + 4\,H_2O(g)$$



Figura 8G.4 Quando si aggiunge ammoniaca acquosa a una soluzione di solfato di rame(II), all'inizio si forma un precipitato azzurro di $Cu(OH)_2$ (la zona torbida in alto, che appare scura perché illuminata da dietro). Aggiungendo altra ammoniaca il precipitato scompare e si forma il complesso blu scuro $Cu(NH_3)_4^{2+}$ a seguito di una reazione acido-base di Lewis. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

L'odore pungente del cloruro d'ammonio riscaldato era già noto nell'antichità agli Ammoniti, adoratori e presunti discendenti del dio egizio Ammone.

O Come molte delle reazioni descritte in questo testo, il riscaldamento del nitrato di ammonio è estremamente pericoloso. Non provatelo.



Figura 8G.5 Il triioduro di azoto si decompone esplodendo al minimo tocco. (Charles D. Winters/Science Source.)

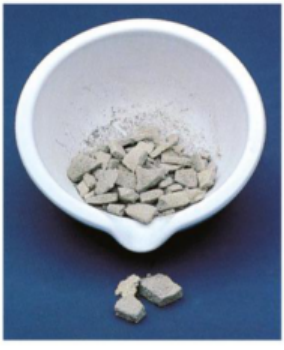


Figura 8G.6 Questo campione di nitruro di magnesio si è formato bruciando il magnesio in atmosfera di azoto. Quando il metallo brucia all'aria, si formano sia l'ossido sia l'azoturo. (© 1986 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

La violenza esplosiva della seconda reazione spiega perché il nitrato di ammonio è usato come componente della dinamite. Questo sale possiede un elevato contenuto di azoto (33,5% in massa) ed è altamente solubile in acqua, caratteristiche che lo rendono interessante come fertilizzante; è questo, peraltro, il suo uso principale.

L'idrazina (NH_2NH_2) è un liquido oleoso incolore che si prepara ossidando debolmente l'ammoniaca con una soluzione alcalina di ipoclorito:

$$2\ NH_3(aq)\ +\ ClO^-(aq) \xrightarrow{\text{idruro alcalino}} N_2H_4(aq)\ +\ Cl^-(aq)\ +\ H_2O(l)$$

Le sue proprietà fisiche assomigliano molto a quelle dell'acqua; per esempio, il punto di fusione è 1,5 °C e il punto di ebollizione 113 °C; le proprietà chimiche, invece, sono notevolmente diverse. La sostanza è pericolosamente esplosiva e, di norma, viene conservata e adoperata in soluzione acquosa.

Negli alogenuri di azoto, fortemente reattivi, l'azoto assume numero di ossidazione +3. L'alogenuro più stabile è il trifluoruro di azoto (NF_3), che non reagisce con l'acqua. NCl_3, invece, reagisce formando ammoniaca e acido ipocloroso. Il triioduro di azoto (NI_3), noto solamente in combinazione con l'ammoniaca come «ammoniato» (analogo dell'idrato) $NI_3 \cdot NH_3$, è talmente instabile da decomporsi esplodendo al minimo tocco. In effetti, può essere fatto esplodere toccandolo con una piuma (Figura 8G.5).

I nitruri sono solidi contenenti lo ione nitruro (N^{3-}). Questi composti risultano stabili soltanto nel caso di piccoli cationi come litio o magnesio. Il nitruro di boro (BN) è un importante materiale ceramico discusso nel Capitolo 8F. Il nitruro di magnesio (Mg_3N_2) si forma assieme all'ossido bruciando il magnesio in aria (Figura 8G.6):

$$3\ Mg(s)\ +\ N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s)$$

Come tutti i nitruri, il nitruro di magnesio si scioglie in acqua producendo ammoniaca e il corrispondente idrossido:

$$Mg_3N_2(s)\ +\ 6\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ Mg(OH)_2(s)\ +\ 2\ NH_3(g)$$

In questa reazione lo ione nitruro agisce da base forte, accettando protoni dall'acqua per formare ammoniaca.

Lo ione azoturo (N_3^-) è un anione poliatomico fortemente reattivo. Il suo sale più comune, l'azoturo di sodio (NaN_3), si prepara dall'ossido di diazoto e dalla sodioammide fusa:

$$N_2O(g)\ +\ 2\ NaNH_2(l) \xrightarrow{175\ °C} NaN_3(s)\ +\ NaOH(l)\ +\ NH_3(g)$$

L'azoturo di sodio, come molti azoturi salini, è sensibile all'urto. Lo si adopera negli airbag delle automobili, dove si decompone in sodio elementare e azoto per detonazione:

$$2\ NaN_3(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g)$$

Lo ione azoturo è una base debole e accetta un protone formando il corrispondente acido coniugato, l'acido azotidrico (HN_3). Quest'ultimo è un acido debole di forza simile a quella dell'acido acetico.

(b) Fosforo I composti idrogenati degli altri membri del gruppo 15 sono molto meno stabili dell'ammoniaca, e la loro stabilità diminuisce scendendo lungo il gruppo. La fosfina (PH_3) è un gas tossico che odora vagamente di aglio e si infiamma all'aria se leggermente impuro. È molto meno solubile in acqua dell'ammoniaca, in quanto non può formare legami a idrogeno. Le soluzioni acquose di fosfina sono neutre, perché l'elettronegatività del fosforo è così bassa che la coppia solitaria di elettroni di PH_3 è distribuita non solo sull'atomo di fosforo, ma anche su quelli di idrogeno; di conseguenza, la molecola ha solo una debolissima tendenza ad accettare un protone ($pK_b = 27{,}4$). Essendo PH_3 il debolissimo acido coniugato della forte base di Brønsted P^{3-}, la fosfina può essere preparata protonando gli ioni fosfuro con un acido di Brønsted. A tal fine, persino l'acqua è un donatore di protoni sufficientemente forte:

$$2\ P^{3-}(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ PH_3(g) + 6\ OH^-(aq)$$

I due alogenuri di fosforo più importanti sono il tricloruro di fosforo (PCl_3) e il pentacloruro di fosforo (PCl_5). Il primo si presenta come un liquido e si prepara per clorurazione diretta del fosforo; costituisce un intermedio fondamentale nella produzione di pesticidi, lubrificanti e ignifughi. Il pentacloruro di fosforo, invece, è un solido che si ottiene facendo reagire il tricloruro di fosforo con altro cloro (vedi Figura 2C.1).

Una reazione tipica degli alogenuri non metallici è quella con l'acqua, che produce ossiacidi senza variazioni nel numero di ossidazione:

$$PCl_3(l) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(s) + 3\ HCl(g)$$

Questo è un esempio di **reazione di idrolisi**, cioè una reazione con l'acqua in cui si formano nuovi legami elemento—ossigeno. Un altro esempio è la reazione di PCl_5 (numero di ossidazione del fosforo +5) con l'acqua, che produce acido fosforico, H_3PO_4 (il numero di ossidazione rimane inalterato):

$$PCl_5(s) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(l) + 5\ HCl(g)$$

Una caratteristica interessante del pentacloruro di fosforo è la sua struttura: il composto è un solido ionico costituito da cationi tetraedrici PCl_4^+ e anioni ottaedrici PCl_6^-, ma vaporizza in un gas formato da molecole bipiramidali triangolari di PCl_5 (Capitolo 2C). Anche il pentabromuro di fosforo ha struttura molecolare in fase di vapore e ionica allo stato solido, ma nel solido gli anioni sono semplici ioni Br^-, presumibilmente perché sei atomi di Br, essendo troppo voluminosi, non riescono a sistemarsi attorno all'atomo di P centrale.

Riflessione Le dimensioni sono importanti. Riuscite a intuire in quale altro modo le dimensioni di un atomo influenzano le proprietà atomiche, fisiche e chimiche di un elemento?

Autoesame 8G.1A Spiegate perché i trialogenuri di azoto diventano meno stabili all'aumentare della massa molare dell'alogeno.

[*Risposta*: L'atomo di N è piccolo e con l'aumentare della massa molare dell'alogeno diminuisce il numero di atomi che l'azoto può sistemare attorno a sé]

Autoesame 8G.1B (a) Scrivete le strutture di Lewis per lo ione azoturo assegnando le cariche formali agli atomi. (b) Quale tra le possibili strutture di Lewis ritenete apporti il maggior contributo alla risonanza? (c) Prevedete la forma e la polarità dello ione.

I composti più importanti dell'azoto con l'idrogeno sono l'ammoniaca, l'idrazina e l'acido azotidrico; quest'ultimo è il progenitore degli azoturi, sensibili all'urto. La fosfina forma soluzioni neutre in acqua; l'idrolisi degli alogenuri di fosforo produce ossiacidi senza variazioni nel numero di ossidazione.

8G.3 Ossidi e ossiacidi dell'azoto

L'azoto forma numerosi ossidi con numeri di ossidazione che variano da +1 a +5. Sono tutti acidi, e alcuni costituiscono le anidridi acide degli ossiacidi azotati (Tabella 8G.2). Nella chimica dell'atmosfera, dove gli ossidi giocano un ruolo a doppio taglio, mantenendo e al tempo stesso inquinando l'atmosfera, sono indicati nel loro insieme come NO_x (si legge *nox*).

L'ossido di diazoto, N_2O (numero di ossidazione +1), è chiamato comunemente protossido di azoto e si ottiene scaldando debolmente il nitrato di ammonio:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250\ °C} N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

Essendo insapore, inerte, atossico (in piccole quantità) e solubile nei grassi, N_2O è impiegato a volte come schiumogeno e propellente per la panna montata.

Il monossido di azoto, NO (numero di ossidazione +2), è anche noto come ossido nitrico o ossido di azoto; è un gas incolore che si prepara industrialmente per ossidazione catalitica dell'ammoniaca:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{1000\ °C,\ Pt} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Tabella 8G.2
Ossidi e ossiacidi dell'azoto

Numero di ossidazione	Formula dell'ossido	Nome dell'ossido	Formula dell'ossiacido	Nome dell'ossiacido
5	N_2O_5	pentossido di diazoto	HNO_3	acido nitrico
4	NO_2*	diossido di azoto	—	
	N_2O_4	tetrossido di diazoto	—	
3	N_2O_3	triossido di diazoto	HNO_2	acido nitroso
2	NO	monossido di azoto, ossido nitrico	—	
1	N_2O	monossido di diazoto, ossido nitroso	$H_2N_2O_2$	acido iponitroso

* $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

In laboratorio, l'ossido di azoto può essere preparato riducendo un nitrito con un blando agente riducente come I^-:

$$2\,NO_2^-(aq) + 2\,I^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,NO(g) + I_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Riflessione Perché non si può usare un agente riducente forte per preparare NO?

Esposto all'aria, l'ossido di azoto si ossida rapidamente a diossido di azoto, reazione che contribuisce a formare la pioggia acida (Scheda 6E.1):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

L'ossido di azoto svolge un ruolo sia nocivo sia benefico nella nostra vita. La trasformazione dell'azoto atmosferico in NO nei motori roventi delle automobili e degli aeromobili aggrava il problema della pioggia acida e della formazione dello smog, così come quello della distruzione dello strato di ozono (Scheda 7E.1). Tuttavia, nei piccoli quantitativi presenti nell'organismo, l'ossido di azoto funge da neurotrasmettitore, favorisce la dilatazione dei vasi sanguigni e partecipa ad altri cambiamenti fisiologici, come la risposta immunitaria. È un neurotrasmettitore veloce in quanto altamente mobile, grazie alla sua piccola dimensione; tuttavia, viene distrutto rapidamente in quanto è un radicale.

Il diossido di azoto, NO_2 (numero di ossidazione +4), è un gas bruno tossico e soffocante, che conferisce allo smog il tipico colore e odore. La molecola ha un numero dispari di elettroni, e in fase gassosa si trova in equilibrio col suo dimero incolore, N_2O_4. Nel solido esiste solamente il dimero, per cui il gas bruno condensa in un solido incolore. Sciogliendosi in acqua, NO_2 dismuta in acido nitrico (numero di ossidazione +5) e ossido di azoto (numero di ossidazione +2):

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

Il diossido di azoto nell'atmosfera subisce un'identica reazione, contribuendo alla formazione della pioggia acida. Esso dà inizio anche a una successione di reazioni fotochimiche complesse che generano smog.

Il gas azzurro triossido di diazoto, N_2O_3 (**Figura 8G.7**, **1**), nel quale l'azoto presenta numero di ossidazione +3, è l'anidride dell'acido nitroso (HNO_2), e forma questo acido quando si scioglie in acqua:

$$N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_2(aq)$$

L'acido nitroso, progenitore dei nitriti, non è stato isolato in forma pura, ma viene diffusamente utilizzato in soluzione acquosa. I nitriti vengono prodotti per riduzione dei nitrati con un metallo a caldo:

$$KNO_3(s) + Pb(s) \xrightarrow{350\ °C} KNO_2(s) + PbO(s)$$

I nitriti sono generalmente solubili in acqua e debolmente tossici. Nonostante la loro tossicità, vengono usati nel trattamento delle carni alimentari perché ritardano la crescita dei batteri. Inoltre, durante il processo di trattamento, i nitriti reagiscono con l'acido generando ossido nitrico; questo, a sua volta, forma un



Figura 8G.7 Il triossido di diazoto (N_2O_3) condensa in un liquido blu scuro che congela a −100 °C in un solido azzurro pallido, come mostrato qui. Riposando, esso vira al verde per effetto della parziale decomposizione in diossido di azoto, un gas giallo-bruno. (Leroy Laverman.)

complesso nitrosile rosa con la mioglobina che inibisce l'ossidazione del sangue (reazione che, altrimenti, farebbe diventare marrone la carne). I complessi NO-mioglobina sono responsabili del colore rosa del prosciutto, delle salsicce e di altre carni trattate.

L'acido nitrico, HNO_3 (numero di ossidazione +5), è ampiamente usato per produrre fertilizzanti ed esplosivi. Viene prodotto mediante il *processo Ostwald* in tre fasi:

Fase 1 Ossidazione dell'ammoniaca:

$$4\,\overset{-3}{N}H_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow{350\ ^\circ C,\ 5\ atm,\ Pt/Rh} 4\,\overset{+2}{N}O(g) + 6\,H_2O(g)$$

Fase 2 Ossidazione dell'ossido di azoto:

$$2\,\overset{+2}{N}O(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,\overset{+4}{N}O_2(g)$$

Fase 3 Dismutazione in ambiente acquoso:

$$3\,\overset{+4}{N}O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,\overset{+5}{H}NO_3(ag) + \overset{+2}{N}O(g)$$

L'acido nitrico, un liquido incolore che bolle a 83 °C, è usato di norma in soluzione acquosa. La forma concentrata appare spesso giallo-pallida per effetto della parziale decomposizione dell'acido a NO_2. Poiché l'azoto in HNO_3 ha il numero di ossidazione più alto (+5), l'acido nitrico, oltre a essere un acido, costituisce un ossidante.

L'azoto forma ossidi con ogni numero di ossidazione intero da +1 a +5; le proprietà degli ossidi e degli ossiacidi sono legate al numero di ossidazione dell'azoto nel composto.

8G.4 Ossidi e ossiacidi del fosforo

Ossiacidi e ossianioni del fosforo sono tra i prodotti chimici fabbricati in maggior quantità. La produzione dei fertilizzanti al fosfato consuma due terzi di tutto l'acido solforico prodotto negli Stati Uniti.

La struttura degli ossidi di fosforo si basa sull'unità tetraedrica PO_4, simile all'unità strutturale degli ossidi del vicino silicio (Capitolo 3I). Il fosforo bianco brucia in difetto di aria formando l'ossido di fosforo(III), P_4O_6 (**2**):

$$P_4(s, \text{bianco}) + 3\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$

Le molecole hanno forma tetraedrica, come P_4, ma con un atomo di O posto tra ogni coppia di atomi di P. L'ossido di fosforo(III) è l'anidride dell'acido fosforoso, H_3PO_3 (**4**), nel quale si trasforma reagendo con acqua fredda:

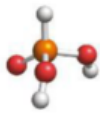
$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(aq)$$

La formula suggerisce un acido triprotico, ma in effetti H_3PO_3 è diprotico, perché uno degli atomi di H è legato direttamente all'atomo di P, e il legame P—H è apolare (Capitolo 6C).

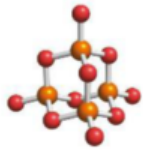
Quando il fosforo bianco brucia in eccesso di aria, genera l'ossido di fosforo(V), P_4O_{10} (**5**). Questo solido bianco reagisce così vigorosamente con l'acqua da essere ampiamente usato in laboratorio come agente disidratante. L'ossido di fosforo (V) è l'anidride dell'acido fosforico, H_3PO_4 (**6**):

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(aq)$$

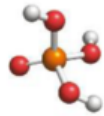
L'acido fosforico è utilizzato principalmente per produrre fertilizzanti, come additivo alimentare per aumentare l'acidità e come componente di detergenti. Molte bevande analcoliche devono il loro sapore di frutta alla presenza di piccoli quantitativi di acido fosforico. L'acido puro è un solido incolore con un punto di fusione di 42 °C, ma in laboratorio giunge normalmente come liquido sciropposo a causa dell'acqua assorbita. In effetti, l'acido fosforico è in commercio solitamente come H_3PO_4 all'85%. La sua elevata viscosità è dovuta alla densità dei legami a idrogeno. Sebbene il fosforo abbia un numero di ossidazione elevato (+5), l'acido manifesta proprietà ossidanti apprezzabili solo a temperature superiori a 350 °C; può quindi essere adoperato là dove l'acido nitrico e l'acido solforico risulterebbero ossidanti troppo potenti.



4 Acido fosforoso, H_3PO_3



5 Ossido di fosforo(V), P_4O_{10}

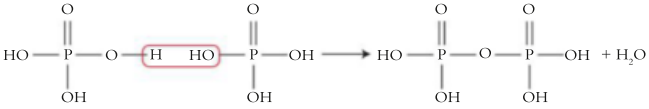


6 Acido fosforico, H_3PO_4

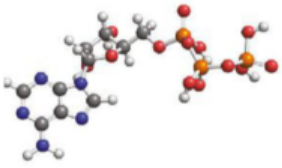
L'acido fosforico è il progenitore dei fosfati, che rivestono grande rilevanza sul piano industriale. La roccia fosfatica si estrae in grandi quantità in Florida e in Marocco. Dopo essere stata frantumata, viene trattata con acido solforico per ottenere una miscela di solfati e fosfati detta *superfosfato*, un importante fertilizzante:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\,H_2SO_4(l) \longrightarrow 2\,CaSO_4(s) + Ca(H_2PO_4)_2(s)$$

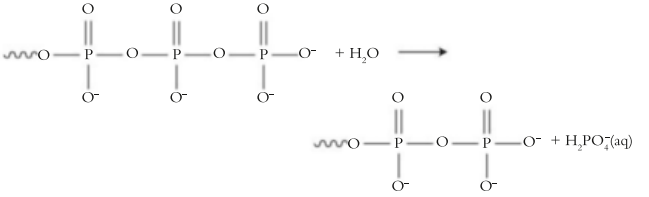
Quando viene scaldato, l'acido fosforico subisce una **reazione di condensazione**, nella quale due molecole si combinano insieme con eliminazione di una molecola d'acqua:



Il prodotto, $H_4P_2O_7$, è l'acido pirofosforico. Un ulteriore riscaldamento dà origine a prodotti sempre più complicati, che presentano catene e anelli di gruppi PO_4, detti acidi polifosforici. Questi composti sono ben lungi dall'avere un interesse puramente accademico: essi, infatti, assicurano le nostre azioni e il nostro pensiero. Il polifosfato più importante è l'adenosintrifosfato, ATP (**7**), presente in tutte le cellule viventi. La porzione trifosfato di questa molecola è una catena di tre gruppi fosfato che si converte in adenosindifosfato (ADP) nel corpo:



7 Adenosintrifosfato, ATP



(dove la linea ondulata indica il resto della molecola). Per rompere il legame O—H dell'acqua e il legame O—P relativamente debole dell'ATP è richiesta un po' di energia, ma molta più energia si libera dalla formazione dei nuovi legami O—H e O—P nel prodotto ($\Delta G° = -30$ kJ a pH = 7). Questa energia è usata dalle cellule per alimentare i processi endoergonici.

Autoesame 8G.2A Come variano (a) l'acidità degli ossiacidi dell'azoto e (b) il loro potere ossidante man mano che il numero di ossidazione di N aumenta da +1 a +5?

[*Risposta*: (a) Aumenta; (b) aumenta]

Autoesame 8G.2B Qual è la molarità di una soluzione acquosa di acido fosforico (H_3PO_4) all'85% in massa con una densità di 1,7 g·mL^{-1}?

Gli ossidi del fosforo hanno una struttura basata sull'unità tetraedrica PO_4; P_4O_6 e P_4O_{10} sono le anidridi degli acidi rispettivamente fosforoso e fosforico. I polifosfati sono strutture estese usate (sotto forma di ATP) dalle cellule viventi per immagazzinare e trasferire energia.

CAPITOLO 8F Esercizi

8G.1 Il numero di ossidazione dell'azoto nei composti varia da −3 a +5. Fornite un esempio di composto o di ione dell'azoto per ognuno dei possibili numeri di ossidazione interi.

8G.2 Assegnate il numero di ossidazione al fosforo nei seguenti composti o ioni: (a) fosforo bianco; (b) fosforo rosso; (c) Ca_5P_8; (d) PH_4I; (e) ione diidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$; (f) P_5H_5; (g) P_2O_5.

8G.3 L'urea, $CO(NH_2)_2$, reagisce con l'acqua formando carbonato di ammonio. Scrivete l'equazione chimica e calcolate la massa di carbonato di ammonio che può essere ottenuta da 4,0 kg di urea.

8G.4 (a) L'acido nitroso reagisce con l'idrazina in soluzione acida dando l'acido azotidrico (HN_3). Scrivete l'equazione chimica e calcolate la massa di acido azotidrico che può essere prodotta a partire da 15,0 g di idrazina. (b) Suggerite

un metodo per preparare l'azoturo di sodio (NaN_3). (c) La produzione di acido azotidrico è un'ossidazione o una riduzione dell'idrazina?

8G.5 L'azoturo di piombo, $Pb(N_3)_2$, è usato come detonante. (a) Quale volume di azoto a temperatura e pressione standard (1 atm, 0 °C) producono 1,5 g di azoturo di piombo quando si decompongono in piombo metallico e azoto gassoso? (b) 1,5 g di azoturo di mercurio(II), $Hg(N_3)_2$, anch'esso usato come detonante, produrrebbero un volume maggiore o minore, sapendo che i prodotti di decomposizione sono mercurio elementare e azoto gassoso? (c) In genere gli azoturi metallici sono potenti esplosivi. Perché?

8G.6 L'azoturo di sodio è usato per gonfiare gli airbag delle automobili. Quale massa di azoturo di sodio occorre per fornire 65,0 L di $N_2(g)$ a 1,2 atm e 25 °C?

8G.7 Le anidridi acide più comuni dell'azoto sono N_2O, N_2O_3 e N_2O_5. Scrivete la formula degli acidi corrispondenti e l'equazione chimica di formazione di ciascun acido per la reazione (in un caso, solo ipotetica) dell'anidride con l'acqua.

8G.8 Le anidridi acide più comuni del fosforo sono P_4O_6 e P_4O_{10}. Scrivete la formula degli acidi corrispondenti e l'equazione chimica di formazione di ciascun acido per reazione dell'anidride con l'acqua.

8G.9 Il punto di ebollizione normale di NH_3 è −33 °C mentre quello di NF_3, che ha una massa molare maggiore, è −129 °C. Spiegate tale differenza.

8G.10 Spiegate perché NH_3 è una base debole di Brønsted mentre NF_3 non lo è.

CAPITOLO **8H**

Il gruppo 16: la famiglia dell'ossigeno

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica? → Capitolo 8A Il carattere periodico

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo? → Capitolo 8H Il gruppo 16: la famiglia dell'ossigeno

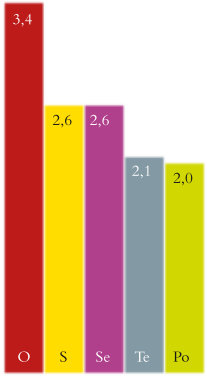


Figura 8H.1 L'elettronegatività degli elementi del gruppo 16 diminuisce regolarmente scendendo lungo il gruppo.

Andando verso destra nella tavola periodica, gli elementi diventano progressivamente non metallici; giunti al gruppo 16, persino il polonio, ai piedi del gruppo, è sostanzialmente considerato come un metalloide (Tabella 8H.1). Qui, vicino all'estrema destra della tavola periodica, le configurazioni elettroniche differiscono solo di pochi elettroni dalla configurazione a guscio chiuso dei gas nobili, e la carica nucleare effettiva è elevata. Come risultato, gli elementi del gruppo 16 formano composti con altri non metalli condividendo gli elettroni in legami covalenti. Gli atomi possiedono la configurazione elettronica di valenza ns^2np^4, quindi hanno bisogno solo di due elettroni per completare il proprio guscio di valenza.

8H.1 Gli elementi del gruppo 16

I membri del gruppo 16 sono detti nel loro insieme **calcogeni**; il termine deriva da due parole greche che significano «rame» e «sorgente», ma è interpretato più estesamente come «generatore di minerale», dal momento che gli elementi si trovano spesso combinati con i metalli come nei minerali. L'elettronegatività diminuisce scendendo lungo il gruppo (Figura 8H.1), mentre il raggio atomico e il raggio ionico aumentano (Figura 8H.2).

(a) Ossigeno L'ossigeno è l'elemento più abbondante della crosta terrestre, e allo stato libero costituisce il 23% della massa atmosferica. L'ossigeno è molto più reattivo dell'azoto, l'altro componente principale dell'atmosfera terrestre. La combustione in ossigeno di tutti gli organismi viventi è termodinamicamente spontanea, però a temperature ordinarie noi non rischiamo di prendere fuoco, perché la combustione ha un'energia di attivazione elevata.

L'ossigeno è un gas inodore, incolore e insapore di molecole di O_2; condensa in un liquido azzurro pallido a −183 °C (Figura 8H.3). Sebbene O_2 abbia

Tabella 8H.1
Elementi del gruppo 16

Nome comune: calcogeni
Configurazione elettronica di valenza: $ns^2\,np^4$

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ (g·mol^{-1})	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ (g·cm^{-3})	Forma normale*
8	ossigeno	O	16,00	−218 −192	−183 −112	1,14‡ 1,35‡	gas paramagnetico incolore (O_2) gas blu (ozono, O_3)
16	zolfo	S	32,06	115	445	2,09	solido non metallico giallo (S_8)
34	selenio	Se	78,96	220	685	4,79	solido non metallico grigio
52	tellurio	Te	127,60	450	990	6,25	metalloide bianco-argenteo
84	polonio‡	Po	(209)	254	960	9,40	metalloide grigio

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.
† Per il liquido al suo punto di ebollizione.
‡ Radioattivo.

un numero pari di elettroni, due di essi sono spaiati, rendendo la molecola paramagnetica; in altre parole, O_2 si comporta come un minuscolo magnete ed è attratto in un campo magnetico (Capitolo 3G).

Ogni anno negli Stati Uniti si producono oltre 20 Mt (1 Mt = 10^9 kg) di ossigeno liquido (pari a circa 80 kg per abitante) mediante distillazione frazionata dell'aria liquida. Il maggior consumatore è l'industria siderurgica, che necessita di circa una tonnellata di ossigeno per produrne una di acciaio. Nella fabbricazione dell'acciaio si insuffla ossigeno nel ferro fuso per ossidarne le impurezze, in particolare il carbonio (Capitolo 9B). L'ossigeno elementare è usato anche in saldatura (per generare una fiamma caldissima nel cannello ossiacetilenico) e in medicina: i medici somministrano ossigeno per alleviare la fatica del cuore e dei polmoni, nonché come stimolante.

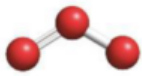
L'ozono, O_3 (**1**), è un allotropo dell'ossigeno che si forma nella stratosfera per effetto della radiazione solare sulle molecole di O_2. La sua abbondanza totale nell'atmosfera equivale a uno strato che in condizioni ordinarie (25 °C e 1 bar) ricoprirebbe la Terra con uno spessore di soli 3 millimetri, eppure la sua presenza nella stratosfera è fondamentale per la conservazione della vita sul nostro pianeta (vedi Scheda 7E.1). L'ozono può essere preparato in laboratorio facendo attraversare l'ossigeno da una scarica elettrica. È un gas blu che condensa a −112 °C in un liquido anch'esso blu, esplosivo, di aspetto simile all'inchiostro (**Figura 8H.4**). Il suo odore pungente può essere avvertito nei pressi dei dispositivi elettrici o dopo un lampo. L'ozono è presente anche nello smog, dove viene prodotto dalla reazione tra molecole di ossigeno e atomi di ossigeno:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

Gli atomi di ossigeno derivano dalla decomposizione fotochimica di NO_2, che viene emesso dai motori di automobile:

$$NO_2 \xrightarrow{\text{radiazione UV}} NO + O$$

(b) Zolfo Le differenze tra ossigeno e zolfo (S) ricordano quelle tra azoto e fosforo, e per ragioni simili: lo zolfo è il 58% più voluminoso dell'ossigeno, ma ha una minore energia di prima ionizzazione e una minore elettronegatività. I legami tra zolfo e idrogeno sono molto meno polari di quelli tra ossigeno e idrogeno. Di conseguenza, i legami S—H non partecipano a legami a idrogeno, col risultato che H_2S è un gas, mentre H_2O è un liquido, a dispetto del minor numero di elettroni e quindi delle più deboli forze di London. Lo zolfo tende meno a formare legami multipli, mentre forma facilmente ulteriori legami semplici, legandosi con un massimo di sei atomi e adoperando a tal fine i propri orbitali *d* (o, forse, semplicemente sfruttando le sue maggiori dimensioni).



1 Ozono, O_3

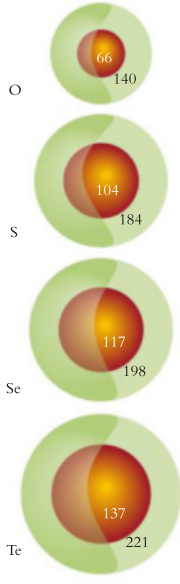


Figura 8H.2 Il raggio atomico e il raggio ionico degli elementi del gruppo 16 aumentano regolarmente scendendo lungo il gruppo; i valori riportati sono espressi in picometri. Ciascun anione (in verde) è notevolmente più grande dell'atomo progenitore neutro (in marrone).



Figura 8H.3 L'ossigeno liquido è di colore blu pallido (il gas in sé per sé è incolore). L'inserto mostra che il gas è costituito da molecole biatomiche note formalmente come diossigeno. (© 1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)



Figura 8H.4 L'ozono è un gas blu che condensa in un liquido blu scuro altamente instabile. L'inserto mostra che il gas è costituito da molecole triatomiche. (Ross Chapple.)



Figura 8H.5 Lo zolfo plastico si forma raffreddando rapidamente lo zolfo fuso in un becher d'acqua. (© 1992 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

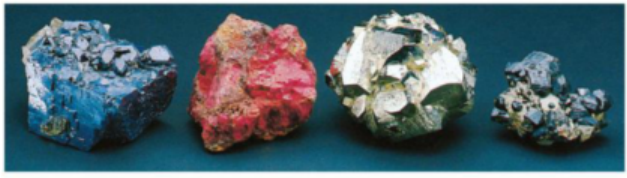


Figura 8H.6 Campioni di minerali a base di solfuro. Da sinistra a destra: galena (PbS), cinabro (HgS), pirite (FeS_2) e sfalerite (ZnS). La pirite ha un colore dorato lucente che l'ha fatta spesso scambiare per oro (tanto da meritare il nome di «oro degli sciocchi»). In realtà, l'oro vero e quello «degli sciocchi» si distinguono facilmente grazie alla diversa densità. (© 1985 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

Lo zolfo mostra una sorprendente tendenza a **concatenarsi**, cioè a formare catene di atomi. Questa capacità nell'ossigeno è molto limitata, tanto che H_2O_2, O_3, gli anioni O_2^-, O_2^{2-} e O_3^- e altri perossidi sono i soli esempi di catene di ossigeno. La tendenza alla concatenazione è invece molto più pronunciata nello zolfo e si manifesta, per esempio, negli anelli S_8, nei loro frammenti e nei lunghi filamenti di «zolfo plastico», che si formano quando lo zolfo viene scaldato a circa 200 °C e poi immediatamente raffreddato (Figura 8H.5). I gruppi —S—S— che uniscono diverse parti delle catene di amminoacidi nelle proteine costituiscono un ulteriore esempio di concatenazione. Questi «ponti disolfuro» contribuiscono a dare forma alle proteine, per esempio la cheratina dei capelli; perciò lo zolfo ci aiuta a rimanere vivi e, in alcuni casi, riccioluti (Capitolo 11.E).

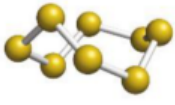
Lo zolfo è ampiamente diffuso sotto forma di minerali a base di solfuro, tra i quali la *galena* (PbS), il *cinabro* (HgS), la *pirite ferrosa* (FeS_2) e la *sfalerite* (ZnS; Figura 8H.6). Trattandosi di minerali molto comuni, lo zolfo finisce con l'essere il sottoprodotto dell'estrazione di vari metalli, specialmente il rame. Lo si rinviene anche in depositi dell'elemento allo stato nativo, formatisi per azione dei batteri su H_2S. Il basso punto di fusione dello zolfo (115 °C) si sfrutta nel **processo Frasch**, in cui si usa acqua surriscaldata per far fondere l'elemento nella roccia sotterranea e aria compressa per spingere il fluido in superficie. Lo zolfo si trova spesso anche nel petrolio, dal quale viene ora estratto in maniera sicura e poco costosa mediante l'uso di catalizzatori eterogenei, in particolare le zeoliti (Capitolo 7E). Un metodo alternativo, usato per rimuovere lo zolfo sotto forma di H_2S dal petrolio e dal gas naturale, è il **processo Claus**, nel quale una parte di H_2S viene dapprima ossidata a diossido di zolfo:

$$2\ H_2S(g)\ +\ 3\ O_2(g)\ \longrightarrow\ 2\ SO_2(g)\ +\ 2\ H_2O(l)$$

SO_2 serve poi a ossidare il solfuro di idrogeno rimanente:

$$2\ H_2S(g)\ +\ SO_2(g)\ \xrightarrow{300\ °C,\ Al_2O_3}\ 3\ S(s)\ +\ 2\ H_2O(l)$$

Lo zolfo riveste importanza fondamentale sul piano industriale. La maggior parte dello zolfo prodotto serve a fabbricare l'acido solforico, ma una quantità apprezzabile si usa per vulcanizzare la gomma (Capitolo 11E).

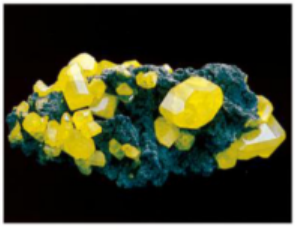


2 Zolfo, S_8

Lo zolfo elementare è un solido molecolare non metallico, insolubile, quasi inodore, insapore, di colore giallo, costituito da anelli di S_8 a forma di corona (**2**). Le due forme cristalline comuni sono lo zolfo monoclino e quello rombico (vedi Figura 5B.4). Quest'ultimo è il più stabile in condizioni ordinarie e si presenta in bei cristalli gialli (Figura 8H.7). A bassa temperatura il vapore di zolfo è costituito essenzialmente da molecole di S_8, mentre a temperature superiori a 720 °C assume una tinta azzurrina, dovuta alla formazione di molecole di S_2 (Figura 8H.8). Quest'ultima specie è paramagnetica, come l'ossigeno.

Riflessione Perché lo zolfo è un solido mentre l'ossigeno è un gas?

(c) Selenio, tellurio e polonio Selenio (Se) e tellurio (Te) si rinvengono nei minerali di zolfo; inoltre si recuperano all'anodo dai fanghi prodotti durante la raffinazione elettrolitica del rame (Capitolo 9B). Entrambi gli elementi presen-



(a)



(b)

Figura 8H.7 Una delle due forme più comuni di zolfo è quella rombica a blocchi (a), che si differenzia dallo zolfo monoclino aghiforme (b) per il modo in cui gli anelli di S_8 sono impilati l'uno sull'altro. (a, Chip Clark-Fundamental Photographs, NYC.; b, sciencephotos/Alamy.)



Figura 8H.8 Il vapore caldo di zolfo nel vulcano Kawah Ijen brucia emettendo la luce blu tipica di una molecola di S_2 elettronicamente eccitata. (© Oliver Grunewald.)

tano diversi allotropi, il più stabile dei quali è costituito da lunghe catene di atomi a zigzag. Pur avendo l'aspetto di metalli bianco-argentei, sono cattivi conduttori di elettricità (Figura 8H.9). La conduttività del selenio aumenta per esposizione alla luce, per cui trova impiego nelle celle solari, nei dispositivi fotovoltaici e nelle fotocopiatrici. Il selenio si riscontra anche come solido rosso cupo costituito da molecole di Se_8.

Il polonio è un metalloide radioattivo che fonde a bassa temperatura. È un'utile sorgente di particelle α (nuclei di elio-4, descritti in maggior dettaglio nel Capitolo 8J), perciò viene usato nei dispositivi antistatici degli stabilimenti tessili: le particelle α riducono l'elettricità statica contrastando le cariche negative che tendono ad accumularsi sui tessuti in movimento veloce.

Scendendo lungo il gruppo 16, il carattere metallico aumenta mentre l'elettronegatività diminuisce. Ossigeno e zolfo si rinvengono in natura allo stato elementare; lo zolfo forma catene e anelli con se stesso, al contrario dell'ossigeno.



Figura 8H.9 Due elementi del gruppo 16: (sinistra) selenio, un non metallo; (destra) tellurio, un metalloide. (Chip Clark-Fundamental Photographs, NYC.)

8H.2 I composti con l'idrogeno

L'idrogeno reagisce con tutti gli elementi del gruppo 16 e il composto di gran lunga più importante in questa serie è l'acqua (H_2O). La maggior parte di essa potrebbe essere giunta dallo spazio sotto forma di comete, che sono simili a enormi palle di neve sporca. Un'altra sorgente di acqua è costituita dalle rocce: l'acqua intrappolata negli idrati minerali viene rilasciata quando questi fondono nelle profondità della Terra ed emergono dai vulcani.

(a) Ossigeno La purificazione dell'acqua fornisce acqua potabile sicura, consentendo la crescita delle città. Per essere resa potabile, l'acqua subisce di norma numerosi processi di purificazione (Figura 8H.10). Innanzitutto, l'acqua grezza viene aerata facendo gorgogliare aria, in modo tale da eliminare i gas maleodoranti disciolti come H_2S, ossidare alcuni composti organici a CO_2 e aggiungere ossigeno. Successivamente si aggiunge calce spenta, $Ca(OH)_2$, che riduce l'acidità, precipita Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} e altri ioni metallici sotto forma di idrossidi e addolcisce l'acqua dura (Capitoli 5D e 8D). A questo punto, si pompa l'acqua dentro un bacino di sedimentazione primario e, dato che i precipitati tendono a formarsi come colloidi (in pratica come polveri finissime che rimangono in sospensione, Capitolo 5D), si aggiunge $Fe_2(SO_4)_3$ o allume, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, per coagulare e flocculare il precipitato in modo da renderlo filtrabile. La **coagulazione** è l'aggregazione irreversibile di particelle piccole in particelle più

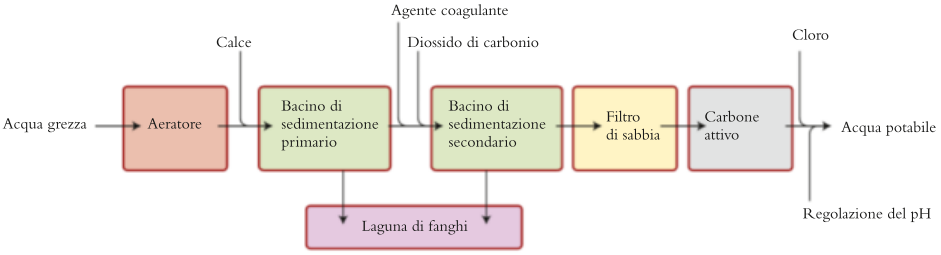


Figura 8H.10 Fasi tipiche del processo di purificazione dell'acqua potabile.

grandi; la **flocculazione** è l'aggregazione reversibile delle particelle in gel soffici e leggeri. L'acqua è ora diventata basica, per cui spesso si aggiunge diossido di carbonio per abbassare il pH; ciò favorisce la precipitazione dell'idrossido di alluminio, $Al(OH)_3$, che può essere così separato per filtrazione (Capitolo 8E).

Sedimentando lentamente in un bacino secondario, il precipitato adsorbe il $CaCO_3$ eventualmente rimasto in sospensione, i batteri e altre particelle quali alghe e terriccio. I precipitati provenienti dal bacino primario e secondario vengono raccolti in una vasca (o «laguna») di fanghi per essere smaltiti. L'acqua limpida passa poi attraverso un filtro di sabbia per eliminare ogni particella sospesa residua.

Il pH dell'acqua viene nuovamente misurato e reso leggermente basico per ridurre il rischio di corrosione acida delle condotte. Successivamente si aggiunge un disinfettante, di solito cloro. Negli Stati Uniti, il livello di cloro dell'acqua al momento del consumo deve essere per legge superiore a 1 g di Cl_2 per tonnellata d'acqua (1 ppm in massa)[1]. In acqua, il cloro dà origine ad acido ipocloroso, altamente tossico per i batteri:

$$Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

A seconda della fonte e delle condizioni dell'acqua, possono essere necessarie ulteriori fasi di purificazione, per esempio l'osmosi inversa (Capitolo 5F).

Poiché l'acqua è un solvente comune, si potrebbe pensare che essa sia solo un mezzo passivo nel quale avvengono le reazioni chimiche; in realtà è un composto reattivo, tanto che un alieno proveniente da un ambiente non acquoso potrebbe considerarla aggressivamente corrosiva e sorprendersi del fatto che noi riusciamo a sopravvivere. La reattività dell'acqua diventa evidente se si considera la sua attività ossidante:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad E = -0{,}42\,V \text{ a pH} = 7$$

Ne è un esempio la reazione con i metalli alcalini:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Tuttavia, se l'altro reagente non è un forte riducente, l'acqua agisce da ossidante solo a temperature elevate, come accade nella reazione di reforming (Capitolo 8B).

Allo stesso tempo, l'acqua è un riducente molto blando:

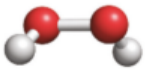
$$4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\,V \text{ a pH} = 7$$

Oltre al fluoro, però, poche sostanze sono agenti ossidanti abbastanza energici da accettare gli elettroni ceduti nella semireazione inversa di quella su riportata.

L'acqua è anche una base di Lewis, perché la molecola di H_2O può donare una delle sue coppie solitarie a un acido di Lewis formando complessi come $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Il comportamento da base di Lewis è all'origine della capacità dell'acqua di idrolizzare le sostanze, come per esempio il pentacloruro di fosforo (Capitolo 8G).

Il perossido di idrogeno, H_2O_2 (**3**), è un liquido azzurro molto pallido, sensibilmente più denso dell'acqua (1,44 $g \cdot mL^{-1}$ a 25 °C) ma simile per altre pro-

1. In Italia il valore minimo è fissato in 0,2 mg per litro, cioè 0,2 g per tonnellata. [N.d.T.]



3 Perossido di idrogeno, H_2O_2

prietà fisiche: punto di fusione −0,4 °C, punto di ebollizione 152 °C. Sotto l'aspetto chimico, invece, le due sostanze differiscono notevolmente. La presenza del secondo atomo di ossigeno rende H_2O_2 un acido debolissimo ($pK_{a1} = 11{,}75$). Il perossido di idrogeno è un agente ossidante più forte dell'acqua: per esempio, ossida Fe^{2+} e Mn^{2+} sia in soluzione acida sia in soluzione basica. Può anche agire da agente riducente in presenza di ossidanti più forti, come gli ioni permanganato e il cloro (solitamente in soluzione basica).

Il perossido di idrogeno per uso industriale viene di norma venduto come soluzione acquosa al 30% in massa. Quando è usato per schiarire i capelli (in soluzione al 6%), agisce ossidandone i pigmenti. La soluzione acquosa di H_2O_2 al 3% si usa come blando antisettico. Il contatto col sangue catalizza la dismutazione del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno gassoso, che pulisce la ferita:

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Dato che H_2O_2 è capace di ossidare le emissioni sgradevoli senza dar luogo a sottoprodotti nocivi, è sempre più usato anche come agente ossidante per il controllo dell'inquinamento.

Autoesame 8H.1A In base alla struttura di Lewis delle seguenti molecole, determinate quali sono paramagnetiche e spiegate come lo avete stabilito: (a) N_2O_3; (b) NO; (c) N_2O.

[*Risposta*: (b) NO è paramagnetico, perché ha un elettrone spaiato]

Autoesame 8H.1B Scrivete le semireazioni e la reazione complessiva relative all'ossidazione dell'acqua da parte di F_2 in soluzione acida. Determinate il potenziale standard e il $\Delta G°$ della reazione complessiva.

(b) Zolfo Tranne l'acqua, tutti i composti binari del gruppo 16 con l'idrogeno (di formula H_2E, dove E rappresenta un elemento del gruppo 16) sono gas tossici di odore sgradevole. Si tratta di veleni insidiosi in quanto paralizzano il nervo olfattivo, per cui chi ne viene a contatto diventa presto incapace di percepirli. Le uova marce odorano di solfuro di idrogeno, H_2S, perché le proteine dell'uovo contengono zolfo e, decomponendosi, liberano il gas. Un altro indizio della formazione di solfuri nell'uovo è la colorazione verde pallido che si osserva spesso nelle uova sode al confine tra tuorlo e albume: si tratta di un deposito di solfuro di ferro(II). Il solfuro di idrogeno (H_2S) si prepara protonando lo ione solfuro, una base di Brønsted, in reazioni come

$$FeS(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2S(g)$$

oppure facendo reagire direttamente gli elementi a 600 °C.

Il solfuro di idrogeno si scioglie in acqua dando una soluzione di acido solfidrico, un acido debole diprotico progenitore degli idrogenosolfuri (contenenti lo ione HS^-) e dei solfuri (il cui anione è S^{2-}).

L'analogo solforato del perossido di idrogeno è anch'esso noto e costituisce un esempio di *polisolfani*, composti molecolari concatenati aventi la composizione $HS—S_n—SH$, dove n può assumere un valore da 0 a 6. Gli ioni polisolfuro ottenuti dai polisolfani comprendono due ioni che si trovano nei lapislazzuli (Figura 8H.11).

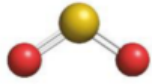
L'acqua può agire da base di Lewis, da agente ossidante e da debole agente riducente; il perossido di idrogeno è un agente ossidante più forte dell'acqua. Il solfuro di idrogeno è un acido debole; i polisolfani mostrano la capacità dello zolfo di concatenarsi.



Figura 8H.11 Le pietre blu di questo antico ornamento egizio sono lapislazzuli. Questa pietra semipreziosa è un alluminosilicato colorato da impurezze di S_2^- e S_3^-. Il colore blu è dovuto a S_3^-, la sua sfumatura verde a S_2^-. (Egyptian National Museum, Cairo, Egypt/The Bridgeman Art Library.)

8H.3 Ossidi e ossiacidi dello zolfo

Lo zolfo forma diversi ossidi che in chimica dell'atmosfera si indicano nel loro insieme con SO_x (si legge *sox*). Gli ossidi e gli ossiacidi più importanti sono il diossido e il triossido, corrispondenti, rispettivamente, agli acidi solforoso e solforico. Lo zolfo brucia all'aria formando il diossido di zolfo, SO_2 (**4**), un gas in-



4 Diossido di zolfo, SO_2

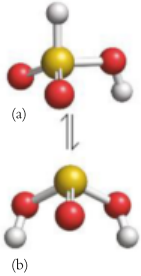
colore, soffocante e velenoso. Ogni anno l'ossigeno atmosferico ossida a diossido circa 100 Mt di solfuro di idrogeno di origine naturale:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Industria e trasporti contribuiscono con altre 150 Mt di SO_2, che deriva per il 70% dalla combustione del petrolio e del carbone, principalmente nelle centrali elettriche. Molti Paesi, tra cui gli Stati Uniti e il Canada, hanno imposto restrizioni alle emissioni di ossidi di zolfo nell'atmosfera, col risultato che tra il 1980 e il 2007 le emissioni di SO_2 nel Nord America si sono ridotte del 54%. Norme ancor più rigorose, entrate in vigore dopo il 2000, dovrebbero apportare un'ulteriore riduzione del 50% (Scheda 6E.1).

Il diossido di zolfo è l'anidride dell'acido solforoso (H_2SO_3), progenitore degli idrogenosolfiti (bisolfiti) e dei solfiti:

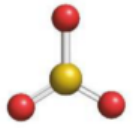
$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$



5 Acido solforoso, H_2SO_3

In realtà, l'acido solforoso è una miscela all'equilibrio di due molecole (**5a** e **5b**); in (a) assomiglia all'acido fosforoso, con un atomo di H legato direttamente a quello di S. Le due molecole sono anche in equilibrio con molecole di SO_2, ognuna delle quali è circondata da una gabbia di molecole d'acqua. La prova di questo equilibrio è che, raffreddando la soluzione, si ottengono cristalli di composizione $SO_2{\cdot}xH_2O$, con x circa 7. Sostanze di questo tipo, nelle quali una molecola occupa una gabbia formata da altre molecole, prendono il nome di **clatrati**. Il metano, il diossido di carbonio e i gas nobili formano anch'essi clatrati con l'acqua.

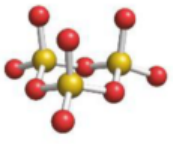
Il diossido di zolfo liquefa facilmente se sottoposto a pressione, per cui può essere usato come liquido refrigerante. Agisce anche da conservante della frutta secca e da sbiancante di tessuti e farine, ma il suo impiego più importante è nella produzione di acido solforico.



6 Triossido di zolfo, SO_3

Nell'anidride solforosa e nei solfiti il numero di ossidazione dello zolfo è +4, un valore intermedio nell'intervallo tipico dello zolfo, che va da –2 a +6; pertanto, tali composti possono comportarsi sia da ossidanti sia da riducenti. La reazione di gran lunga più importante del diossido di zolfo è la sua lenta ossidazione a triossido di zolfo, SO_3 (**6**), in cui lo zolfo presenta numero di ossidazione +6:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$



7 Trimero del triossido di zolfo, S_3O_9

A temperatura ordinaria, il triossido di zolfo è un liquido volatile (p.e. 45 °C) costituito da molecole di SO_3 trigonali planari. Allo stato solido, e in qualche misura anche nel liquido, queste molecole formano trimeri (unioni di tre molecole) di composizione S_3O_9 (**7**), come pure aggregati più grandi.

L'acido solforico (H_2SO_4) è prodotto industrialmente con il *processo di contatto*, nel quale inizialmente si brucia lo zolfo in ossigeno, per poi ossidare l'SO_2 prodotta a SO_3 su un catalizzatore a base di V_2O_5:

$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{1000\ °C} SO_2(g)$$

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{500\ °C,\,V_2O_5} 2\,SO_3(g)$$

Poiché il triossido di zolfo a contatto col vapore acqueo dà origine a una nebbia acida corrosiva, si preferisce scioglierlo in acido solforico concentrato al 98% per ottenere un liquido denso e oleoso detto *oleum*:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$$

L'oleum viene poi trasformato nell'acido mediante la reazione con acqua:

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l)$$

L'acido solforico è la sostanza chimica inorganica più prodotta al mondo: solo negli Stati Uniti se ne producono oltre 30 Mt l'anno. Il basso costo di questo materiale ne spiega l'ampia diffusione nell'industria, in particolare per la fabbricazione dei fertilizzanti (Capitolo 8G).

L'acido solforico è un liquido oleoso, corrosivo e incolore che bolle (decomponendosi) a circa 300 °C e possiede tre importanti proprietà chimiche: è un forte acido di Brønsted, un disidratante e un ossidante (Figura 8H.12). È un

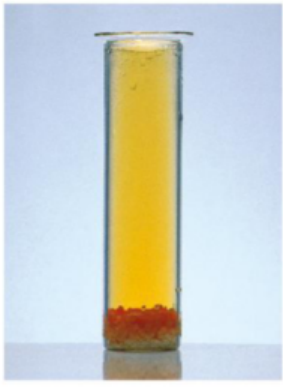


Figura 8H.12 L'acido solforico è un agente ossidante. Quando si versa un po' di acido solforico concentrato sul bromuro di sodio solido (NaBr) gli ioni bromuro si ossidano a bromo elementare, che colora la miscela di rosso-bruno. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

acido forte, nel senso che la prima deprotonazione è quasi completa alle normali concentrazioni in acqua. La sua base coniugata (HSO_4^-) è un acido debole, con $pK_a = 1{,}92$ (Capitolo 6E). L'acido solforico instaura con l'acqua forti legami a idrogeno, la cui formazione genera tanta energia da far bollire la miscela violentemente. L'acido solforico deve essere diluito lentamente e con cautela, aggiungendo sempre l'acido all'acqua (e mai viceversa), per evitare schizzi di acido concentrato.

La potente capacità disidratante dell'acido solforico si manifesta con evidenza versando un po' di acido sul saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Si forma una schiuma nera di carbonio in seguito all'estrazione di acqua (**Figura 8H.13**):

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow 12\ C(s) + 11\ H_2O(l)$$

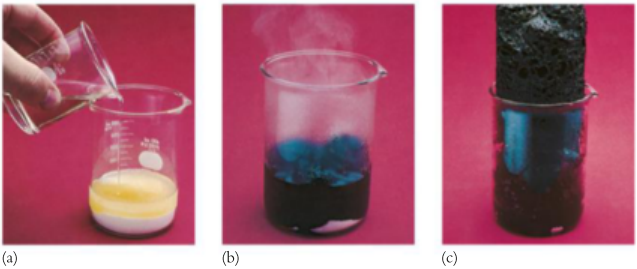
La schiuma è causata dai gas CO e CO_2 generati nel corso di reazioni secondarie.

Autoesame 8H.2A Qual è il numero di ossidazione dello zolfo (a) nello ione ditionato ($S_2O_6^{2-}$); (b) nello ione tiosolfato ($S_2O_3^{2-}$)?

[*Risposta*: (a) +5; (b) +2]

Autoesame 8H.2B Qual è il numero di ossidazione dello zolfo (a) in S_2Cl_2; (b) nell'oleum ($H_2S_2O_7$)?

Il diossido di zolfo è l'anidride dell'acido solforoso, e il triossido di zolfo è l'anidride dell'acido solforico. L'acido solforico è un acido forte, un disidratante e un ossidante.



(a) (b) (c)

Figura 8H.13 L'acido solforico è un agente disidratante. Quando si versa acido solforico concentrato sul saccarosio (a), quest'ultimo, essendo un carboidrato, si disidrata (b), lasciando al suo posto una massa nera schiumosa di carbone (c). (Chip Clark-Fundamental Photographs, NYC.)

CAPITOLO 8H Esercizi

8H.1 Scrivete le equazioni chimiche relative alla (a) combustione del litio in ossigeno; (b) reazione del sodio metallico con l'acqua; (c) reazione del fluoro gassoso con l'acqua; (d) ossidazione dell'acqua all'anodo di una cella elettrolitica.

8H.2 Scrivete le equazioni chimiche relative alla reazione tra (a) ossido di sodio e acqua; (b) perossido di sodio e acqua; (c) diossido di zolfo e acqua; (d) diossido di zolfo e ossigeno, usando pentossido di vanadio come catalizzatore.

8H.3 Completate e bilanciate le seguenti equazioni:
(a) $H_2S(aq) + O_2(g) \rightarrow$
(b) $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow$
(c) $H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow$

8H.4 Completate e bilanciate le seguenti equazioni:
(a) $FeS(s) + HCl(aq) \rightarrow$
(b) $H_2(g) + S_8(s) \rightarrow$
(c) $Br^-(aq) + Cl_2(g) \rightarrow$

8H.5 Spiegate in base a considerazioni strutturali perché il momento di dipolo della molecola di NH_3 è minore di quello della molecola di H_2O.

8H.6 Spiegate in base a considerazioni strutturali perché l'acqua e il perossido di idrogeno hanno proprietà fisiche simili ma proprietà chimiche diverse.

8H.7 (a) Scrivete la struttura di Lewis di H_2O_2 e prevedete approssimativamente il valore dell'angolo di legame H—O—O. (b) Quali dei seguenti ioni saranno ossidati dal perossido di idrogeno in soluzione acida: (I) Cu^+; (II) Mn^{2+}; (III) Ag^+; (IV) F^-?

8H.8 (a) Scrivete la struttura di Lewis di $(OH)_2OSOSO(OH)_2$ (oleum), preparato mediante trattamento dell'acido solforico con SO_3. (b) Determinate le cariche formali degli atomi di zolfo e di ossigeno. (c) Qual è il numero di ossidazione dello zolfo nel composto?

8H.9 Se si sciolgono 2,00 g di perossido di sodio ottenendo 200 mL di soluzione acquosa, qual è il pH della soluzione? Per H_2O_2, $K_{a1} = 1{,}8 \times 10^{-12}$, mentre K_{a2} è trascurabile.

8H.10 Qual è il pH di una soluzione di NaHS(aq) 0,010 M?

8H.11 Descrivete l'andamento dell'acidità nei composti idrogenati binari degli elementi del gruppo 16 e giustificatelo in base alla forza di legame.

8H.12 Trattando il solfuro di piombo(II) con perossido di idrogeno, i prodotti possibili sono o solfato di piombo(II) o ossido di piombo(IV) e diossido di zolfo. (a) Scrivete le equazioni bilanciate delle due reazioni. (b) In base ai dati riportati nell'Appendice 2A, dite quale alternativa è più probabile.

CAPITOLO 8I
Il gruppo 17: gli alogeni

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica?

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo?

Capitolo 8A Il carattere periodico → **Capitolo 8I** Il gruppo 17: gli alogeni

Le speciali proprietà degli alogeni (Tabella 8I.1), membri del gruppo 17, sono riconducibili alla loro configurazione di valenza, ns^2np^5, che necessita di un solo elettrone per raggiungere quella del guscio completo. Per completare l'ottetto di elettroni di valenza, tutti gli alogeni allo stato elementare si combinano formando molecole biatomiche come F_2 e I_2. A eccezione del fluoro, gli alogeni possono anche perdere elettroni di valenza, realizzando stati di ossidazione che variano da −1 a +7.

8I.1 Gli elementi del gruppo 17

La famiglia degli alogeni mostra il regolare andamento delle proprietà fisiche prevedibile quando le forze intermolecolari dominanti sono quelle di London. Dato che l'elettronegatività diminuisce dall'alto al basso nel gruppo (Figura 8I.1) mentre il raggio atomico e quello ionico crescono regolarmente (Figura 8I.2), le proprietà chimiche variano con altrettanta regolarità, salvo che per alcune proprietà del fluoro.

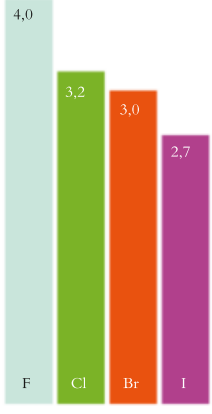


Figura 8I.1 L'elettronegatività degli alogeni diminuisce regolarmente scendendo lungo il gruppo.

(a) Fluoro Il fluoro (F), primo elemento del gruppo, è l'alogeno più abbondante nella crosta terrestre. Si rinviene diffusamente in molti minerali, tra i quali la *fluorite (spatofluoro)*, CaF_2, la *criolite*, Na_3AlF_6, e le *fluoroapatiti*, $Ca_5(PO_4)_3F$. Il fluoro, essendo l'elemento col più forte potere ossidante ($E° = +2{,}87$ V), non può essere ottenuto dai suoi composti per ossidazione. Piuttosto lo si produce elettrolizzando una miscela fusa anidra di fluoruro di potassio e fluoruro di idrogeno a circa 75 °C con un anodo di carbonio.

Il fluoro è un gas altamente reattivo e quasi incolore di molecole di F_2. La maggior parte del fluoro prodotto dall'industria serve a fabbricare il solido volatile UF_6, usato per trattare il combustibile nucleare (Capitolo 10C), mentre la parte restante viene utilizzata per lo più per fabbricare SF_6, destinato ai dispositivi elettrici.

Tabella 8I.1
Elementi del gruppo 17

Configurazione elettronica di valenza: ns^2np^5

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Forma normale*
9	fluoro	F	19,00	−220	−188	1,51†	gas quasi incolore
17	cloro	Cl	35,45	−101	−34	1,66†	gas giallo-verde
35	bromo	Br	79,90	27	59	3,12	liquido rosso-bruno
53	iodio	I	126,90	114	184	4,95	solido non metallico nero-violetto
85	astato‡	At	(210)	300	350	2	solido non metallico

* *Forma normale* significa stato e aspetto dell'elemento a 25 °C e 1 atm.
† Per il liquido al suo punto di ebollizione.
‡ Radioattivo.

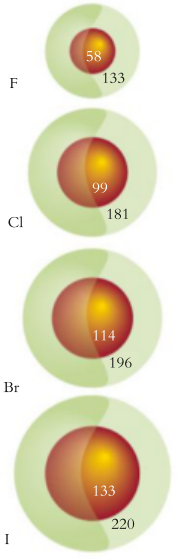


Figura 8I.2 Il raggio atomico e il raggio ionico degli alogeni aumentano regolarmente scendendo lungo il gruppo, in quanto gli elettroni occupano gusci sempre più esterni dell'atomo. I valori riportati sono espressi in picometri. In tutti i casi il raggio ionico (rappresentato dalle sfere verdi) è maggiore di quello atomico.

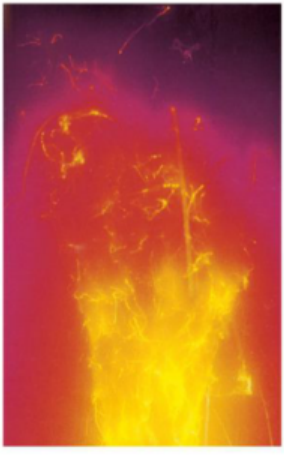


Figura 8I.3 Il ferro reagisce vigorosamente ed esotermicamente con il cloro formando cloruro di ferro(III) anidro. (Chip Clark-Fundamental Photographs, NYC.)

Il fluoro presenta un certo numero di caratteristiche peculiari che derivano dall'elevata elettronegatività, dalle piccole dimensioni e dalla mancanza di orbitali *d*. È l'elemento più elettronegativo e ha numero di ossidazione –1 in tutti i suoi composti. L'elevata elettronegatività e le piccole dimensioni gli consentono di ossidare altri elementi fino al massimo numero di ossidazione. Il piccolo volume favorisce tali processi, in quanto permette a più atomi di F di disporsi in modo compatto intorno a un atomo centrale, come avviene in IF_7.

Questa stessa caratteristica fa sì che l'entalpia reticolare dei composti ionici del fluoro sia elevata (vedi Tabella 4E.1), e ciò rende i fluoruri meno solubili degli altri alogenuri. La differenza di solubilità spiega perché la salinità dei mari è data dai cloruri anziché dai fluoruri, pur essendo il fluoro più abbondante del cloro nella crosta terrestre: i cloruri, infatti, si sciolgono più facilmente e vengono lavati via raggiungendo il mare. Questo andamento della solubilità mostra qualche eccezione, per esempio AgF, che è solubile; gli altri alogenuri di argento sono insolubili. L'eccezione deriva dal fatto che il carattere covalente degli alogenuri d'argento aumenta da AgCl ad AgI, dato che l'anione diventa sempre più grande e polarizzabile. Il fluoruro d'argento, che contiene il piccolo e quasi impolarizzabile ione fluoruro, si scioglie liberamente in acqua perché è prevalentemente ionico.

(b) Cloro Il cloro (Cl) è una delle sostanze chimiche più prodotte. Lo si ricava dal cloruro di sodio mediante elettrolisi del salgemma fuso o della salamoia (rivedi Capitoli 6O e 8C). È un gas pallido giallo-verde di molecole di Cl_2 che condensa a –34 °C. Reagisce direttamente con quasi tutti gli elementi (tranne il carbonio, l'azoto, l'ossigeno e i gas nobili). È un forte agente ossidante e ossida i metalli fino a stati di ossidazione elevati; per esempio, quando il cloro reagisce con il ferro, si forma il cloruro di ferro(III) anidro e non il cloruro di ferro(II) (Figura 8I.3):

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

Il cloro trova impiego in vari processi industriali, tra i quali la fabbricazione di materie plastiche, solventi e pesticidi. Si adopera anche come sbiancante nell'industria della carta e dei tessuti, e come disinfettante nel trattamento delle acque (Capitolo 8H).

(c) Bromo Il bromo (Br) è un liquido fumante rosso-bruno, corrosivo e dall'odore penetrante costituito da molecole di Br_2. Viene prodotto dai pozzi salini per ossidazione degli ioni Br^- con cloro elementare (vedi Figura K.2 di *Fondamenti*):

$$2\,Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

Nel processo, si fa gorgogliare aria nella soluzione per vaporizzare il bromo e convogliarlo in un impianto di raffreddamento dove può essere raccolto.

I bromuri organici vengono incorporati nei tessuti come ignifughi e utilizzati come pesticidi; quelli inorganici, specialmente il bromuro d'argento, sono usati nelle emulsioni fotografiche.

(d) Iodio Lo iodio (I) si rinviene sotto forma ionica (I^-) nelle acque salmastre e come impurezza nel nitro del Cile (nitrato di sodio). Un tempo era ricavato dalle alghe marine, che lo accumulano in concentrazioni elevate dall'acqua di mare: 2000 kg di alghe forniscono 1 kg di iodio. Oggi la fonte migliore è l'acqua salmastra proveniente dai pozzi petroliferi; lo stesso petrolio ha avuto origine dalla decomposizione di organismi marini che nel corso della loro esistenza avevano accumulato iodio. Lo iodio elementare è prodotto per ossidazione con cloro:

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Il solido blu-nero lucente sublima con facilità dando un vapore violetto.

Quando lo iodio si scioglie nei solventi organici, fornisce soluzioni di varie colorazioni dovute alle diverse interazioni tra le molecole di I_2 e il solvente (Figura 8I.4). L'elemento è solo leggermente solubile in acqua, a meno che non siano contemporaneamente presenti ioni I^-, nel qual caso si forma lo ione solubile triioduro (I_3^-), di colore bruno. Lo iodio come tale ha pochi impieghi, ma



Figura 8I.4 Soluzioni di iodio in vari solventi. Da sinistra a destra i primi tre solventi sono tetraclorometano (tetracloruro di carbonio), acqua, e una soluzione di ioduro di potassio, nella quale si formano ioni I_3^-. Nella soluzione all'estrema destra è stato aggiunto un po' di amido. L'intensa colorazione blu risultante ha indotto ad usare l'amido come indicatore per la presenza di iodio. (©1990Chip Clark-Fundamental Photographs.)

sciolto nell'alcol costituisce un comune antisettico blandamente ossidante. Per i sistemi viventi costituisce un indispensabile elemento in tracce; poiché però scarseggia nelle zone dell'entroterra, per prevenire carenze di iodio il sale da cucina viene addizionato con ioduri e venduto come «sale iodato».

Autoesame 8I.1A (a) Indicate il numero di ossidazione di Cl in Cl_2O_7 e (b) scrivete l'equazione chimica per la sua reazione con l'acqua.

[*Risposta*: (a) +7; (b) $Cl_2O_7(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2HClO_4(aq)$]

Autoesame 8I.1B Spiegate l'andamento dei punti di fusione e di ebollizione degli alogeni.

Le proprietà degli alogeni variano con regolarità lungo il gruppo; il fluoro ha qualche proprietà anomala, per esempio il potere ossidante e la minore solubilità della maggior parte dei fluoruri.

8I.2 I composti degli alogeni

Gli impieghi degli alogeni variano ampiamente: dalle pentole antiaderenti rivestite di teflon (un polimero contenente fluoro) ai composti organici clorurati usati come pesticidi, al perclorato di ammonio utilizzato come combustibile per i missili.

(a) Interalogeni Gli alogeni formano composti tra loro, e questi *interalogeni* presentano formula XX', XX'_3, XX'_5 e XX'_7, dove X è l'alogeno più pesante e grande dei due. Solo alcune delle possibili combinazioni sono state effettivamente sintetizzate (Tabella 8I.2), tutte tramite reazione diretta tra i due alogeni interessati; il prodotto che si forma è determinato dalle proporzioni dei reagenti usati. Per esempio:

$$Cl_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_3(g)$$
$$Cl_2(g) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_5(g)$$

Le proprietà fisiche degli interalogeni sono intermedie tra quelle dei loro elementi progenitori. Le proprietà chimiche dei fluoruri interalogeni hanno un andamento legato alla diminuzione dell'energia di dissociazione del legame man mano che l'atomo centrale diventa più voluminoso. I fluoruri degli alogeni più pesanti sono tutti molto reattivi: il trifluoruro di bromo è un gas talmente reattivo che persino l'amianto brucia a contatto con esso.

(b) Alogenuri di idrogeno Gli alogenuri di idrogeno (HX) possono essere preparati facendo reagire direttamente gli elementi:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g)$$

Il fluoro reagisce esplosivamente mediante una reazione radicalica a catena non appena si mescolano i gas. La miscela di idrogeno e cloro esplode se esposta al-

Tabella 8I.2
Interalogeni noti

Interalogeno	Forma normale*
XF_n	
ClF	gas incolore
ClF_3	gas incolore
ClF_5	gas incolore
BrF	gas bruno pallido
BrF_3	liquido giallo pallido
BrF_5	liquido incolore
IF	instabile
IF_3	solido giallo
IF_5	liquido incolore
IF_7	gas incolore
XCl_n	
BrCl	gas rosso-bruno
ICl	solido rosso
I_2Cl_6	solido giallo
XBr_n	
IBr	solido nero

* *Forma normale* significa stato e aspetto del composto a 25 °C e 1 atm.

la luce. Bromo e iodio reagiscono con l'idrogeno molto più lentamente. Una fonte meno rischiosa di alogenuri di idrogeno in laboratorio sfrutta l'azione di un acido non volatile su un alogenuro metallico, per esempio:

$$CaF_2(s) + 2\,H_2SO_4(aq, conc) \longrightarrow Ca(HSO_4)_2(aq) + 2\,HF(g)$$

Dato che l'acido solforico ossida sia I^- sia Br^-, per preparare HBr e HI si ricorre all'acido fosforico:

$$KI(s) + H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta} KH_2PO_4(aq) + HI(g)$$

Tutti gli alogenuri di idrogeno sono gas incolori di odore pungente, tranne il fluoruro, che è liquido al di sotto di 20 °C. La sua bassa volatilità è indizio di numerosi legami a idrogeno, al punto che persino in fase di vapore sopravvivono in qualche misura brevi catene a zigzag di molecole unite da legami a idrogeno; tali catene possono arrivare fino ad $(HF)_5$. Tutti gli alogenuri di idrogeno si sciolgono in acqua dando soluzioni acide. L'acido fluoridrico possiede la peculiare proprietà di attaccare il vetro e la silice. La superficie interna di alcune lampadine viene smerigliata con il vapore di acido fluoridrico e fluoruro di ammonio (Figura 8I.5).

Riflessione Perché il fluoruro di idrogeno in acqua si comporta da acido debole mentre gli altri alogenuri di idrogeno si comportano da acidi forti?

Il fluoruro di idrogeno serve a preparare i composti del carbonio fluorurati come il teflon (politetrafluoroetilene) e il fluido refrigerante R134a (CF_3CH_2F). La maggior parte degli idrocarburi fluorurati è relativamente inerte dal punto di vista chimico: tali composti sono inerti all'ossidazione da parte dell'aria, dell'acido nitrico a caldo, dell'acido solforico concentrato, e di altri ossidanti forti. Per questa proprietà, il teflon viene impiegato per rivestire i reattori chimici e le superfici dei tegami antiaderenti. L'R134a non contribuisce al riscaldamento globale o alla distruzione dell'ozono stratosferico, ed è relativamente inerte e atossico; per tali ragioni è il refrigerante più utilizzato per i condizionatori d'aria.

(c) Ossiacidi e ossianioni degli alogeni La forza acida e la capacità ossidante degli ossiacidi degli alogeni aumentano con il numero di ossidazione dell'alogeno (Capitolo 6C). Gli acidi ipoalogenosi, HXO (numero di ossidazione dell'alogeno +1), sono ottenuti per reazione diretta dell'alogeno con acqua. Per esempio, in acqua il cloro gassoso dismuta producendo acido ipocloroso e acido cloridrico:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + H_2O(aq) \longrightarrow \overset{+1}{HClO}(aq) + \overset{-1}{HCl}(aq)$$

Gli ioni ipoalogenito (XO^-) si formano invece aggiungendo l'alogeno a una soluzione acquosa basica anziché all'acqua. L'ipoclorito di sodio (NaClO) si ottiene dall'elettrolisi della salamoia mescolando rapidamente l'elettrolita; in questo modo il gas cloro prodotto all'anodo reagisce con lo ione idrossido generato al catodo. Il cloro dismuta producendo ioni ipoclorito e ioni cloruro:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow \overset{+1}{ClO^-}(aq) + \overset{-1}{Cl^-}(aq) + H_2O(aq)$$

Dato che gli ipocloriti ossidano i materiali organici, vengono adoperati negli sbiancanti per uso domestico e come disinfettanti. La loro azione ossidante è dovuta in parte alla decomposizione dell'acido ipocloroso in soluzione:

$$2\,HClO(aq) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) + O_2(g)$$

L'ossigeno può gorgogliare e allontanarsi dalla soluzione oppure attaccare i materiali ossidabili. L'ipoclorito di calcio è il componente principale delle polveri per sbiancare ed è usato per purificare l'acqua nelle piscine.



(a)



(b)

Figura 8I.5 Agitando una miscela di acido fluoridrico e fluoruro di ammonio in una fiala di vetro (a), la reazione con la silice del vetro smeriglia la superficie del coperchio e quella delle pareti della fiala (b). (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Gli ioni clorato, ClO_3^- (numero di ossidazione del cloro +5), si formano nella reazione tra cloro e basi acquose concentrate a caldo:

$$3\ Cl_2(g) + 6\ OH^-(aq) \xrightarrow{\Delta} ClO_3^-(aq) + 5\ Cl^-(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Per riscaldamento si decompongono in una misura che dipende dalla presenza, o meno, di un catalizzatore:

$$4\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$$
$$2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta,\ MnO_2} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

La seconda reazione costituisce un metodo pratico per preparare l'ossigeno in laboratorio.

I clorati sono utili ossidanti; quello di potassio è adoperato nei fuochi d'artificio e nei fiammiferi. La capocchia dei fiammiferi di sicurezza è costituita da un impasto di clorato di potassio, solfuro di antimonio e zolfo, più vetro polverizzato per creare attrito quando si strofina il fiammifero; come accennato nel Capitolo 8G, la striscia sulla quale si strofina il fiammifero contiene fosforo rosso, che infiamma la capocchia.

Il clorato di sodio è usato principalmente come fonte di diossido di cloro (ClO_2). In questo composto il cloro presenta numero di ossidazione +4, quindi, per formare il prodotto, il clorato si deve ridurre. A tale scopo è conveniente adoperare come riducente il diossido di zolfo (SO_2):

$$2\ NaClO_3(aq) + SO_2(g) + H_2SO_4(aq, dil) \longrightarrow 2\ NaHSO_4(aq) + 2\ ClO_2(g)$$

Il diossido di cloro contiene un numero dispari di elettroni ed è un gas giallo paramagnetico. Nonostante sia dannoso per l'ambiente, è spesso usato per sbiancare la polpa della carta, in quanto riesce a ossidare i vari pigmenti senza degradare le fibre del legno.

I perclorati, ClO_4^- (numero di ossidazione del cloro +7), si preparano per ossidazione elettrolitica dei clorati in soluzione acquosa:

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow ClO_4^-(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$$

L'acido perclorico ($HClO_4$) si presenta come un liquido incolore ed è il più forte tra gli acidi comuni. Poiché in questi composti il cloro presenta il suo massimo numero di ossidazione (+7), essi sono tutti ossidanti potenti; il contatto tra l'acido perclorico e anche una minuscola quantità di materiale organico può generare una pericolosa esplosione.

Un esempio spettacolare del potere ossidante dei perclorati è fornito dal loro uso nei razzi propulsori delle navette spaziali. Il combustibile solido è costituito da una polvere di alluminio (carburante), perclorato di ammonio (ossidante e carburante) e ossido di ferro(III) (catalizzatore). Questi reagenti vengono mescolati in un polimero liquido che solidifica nel guscio del razzo. Quando la miscela prende fuoco, possono formarsi vari prodotti. Una delle reazioni è:

$$3\ NH_4ClO_4(s) + 3\ Al(s) \xrightarrow{Fe_2O_3} Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 6\ H_2O(g) + 3\ NO(g)$$

I prodotti solidi formano dense nuvole di polvere bianca durante il decollo (Figura 8I.6).



Figura 8I.6 Il fumo bianco emesso dai razzi propulsori dello shuttle è fatto di polvere di ossido di alluminio e cloruro di alluminio. (NASA/Scott Andrews.)

Autoesame 8I.2A Quale tra gli ossiacidi del bromo è (a) l'acido più forte; (b) l'agente ossidante più forte? Perché?

[*Risposta*: Per (a) e (b): $HBrO_4$, perché contiene il maggior numero di atomi di O]

Autoesame 8I.2B In che modo il pH influenza il potere ossidante di $HClO_3$?

Gli interalogeni hanno proprietà intermedie tra quelle degli alogeni costituenti. I non metalli formano alogenuri covalenti; i metalli tendono a dare alogenuri ionici. Gli ossiacidi del cloro sono tutti ossidanti; acidità e potere ossidante aumentano all'aumentare del numero di ossidazione dell'alogeno.

CAPITOLO 8I Esercizi

8I.1 Assegnate il numero di ossidazione all'alogeno in (a) acido ipoiodoso; (b) ClO_2; (c) eptossido di dicloro; (d) $NaIO_3$.

8I.2 Assegnate il numero di ossidazione all'alogeno in (a) eptafluoruro di iodio; (b) periodato di sodio; (c) acido ipobromoso; (d) clorito di sodio.

8I.3 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per (a) la decomposizione termica del clorato di potassio in assenza di catalizzatore; (b) la reazione del bromo con l'acqua; (c) la reazione tra cloruro di sodio e acido solforico concentrato. (d) Classificate le singole reazioni come acido-base di Brønsted, acido-base di Lewis, o redox.

8I.4 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la reazione del cloro con l'acqua in (a) soluzione acquosa neutra; (b) soluzione basica diluita; (c) soluzione basica concentrata. (d) Verificate che ciascuna reazione costituisca una dismutazione.

8I.5 (a) Ordinate gli ossiacidi del cloro in ordine crescente di forza ossidante. (b) Suggerite un'interpretazione dell'ordine in base al numero di ossidazione.

8I.6 (a) Disponete gli acidi ipoalogenosi in ordine crescente di forza acida. (b) Suggerite un'interpretazione dell'ordine in termini di elettronegatività.

8I.7 Scrivete la struttura di Lewis di Cl_2O. Prevedete la forma della molecola e stimate l'angolo di legame Cl—O—Cl.

8I.8 Scrivete la struttura di Lewis di BrF_3. Qual è l'ibridazione dell'atomo di bromo nella molecola?

8I.9 Suggerite un motivo per il quale i seguenti interalogeni non sono stabili: (a) ICl_5; (b) IF_2; (c) $ClBr_3$.

8I.10 Il cloro è reperibile in molti magazzini chimici sotto forma di ossianione ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- e ClO_4^-. Il fluoro, invece, non forma ossianioni stabili. Spiegate tale osservazione.

8I.11 L'interalogeno IF_x può essere preparato solo per via indiretta. Per esempio, il gas difluoruro di xenon può reagire con lo iodio gassoso per produrre IF_x e xenon gassoso. In un esperimento, il difluoruro di xenon viene introdotto in un recipiente rigido fino a raggiungere la pressione di 3,6 atm. Si introduce quindi il vapore di iodio fino a una pressione totale di 7,2 atm. Si lascia procedere la reazione a temperatura costante fino a completamento, solidificando IF_x man mano che si forma. La pressione finale nel pallone dovuta allo xenon e al vapore di iodio in eccesso è pari a 6,0 atm. (a) Qual è la formula dell'interalogeno? (b) Scrivete l'equazione chimica per la sua formazione.

8I.12 L'interalogeno ClF_x è stato usato come combustibile per i razzi. Reagisce con l'idrazina per formare fluoruro di idrogeno, azoto e cloro gassosi. In uno studio della reazione, ClF_x gassoso viene introdotto in un contenitore rigido fino a raggiungere una pressione di 1,2 atm. Si introduce poi l'idrazina gassosa fino a una pressione totale di 3,0 atm. Si lascia procedere la reazione a temperatura costante fino a completamento. La pressione finale nel pallone è di 6,0 atm, di cui 0,9 atm dovute all'accesso di idrazina. (a) Qual è la formula dell'interalogeno? (b) Scrivete l'equazione chimica per la sua reazione con l'idrazina.

8I.13 In base ai dati dell'Appendice 2B stabilite se in soluzione acida il cloro gassoso può ossidare Mn^{2+} a permanganato.

8I.14 (a) In base ai dati dell'Appendice 2B stabilite quale tra ozono e fluoro è l'agente ossidante più forte in acqua. (b) La vostra risposta dipende dal fatto che la reazione sia effettuata in soluzione acida o basica?

8I.15 La concentrazione degli ioni F^- può essere misurata aggiungendo una soluzione di cloruro di piombo(II) in eccesso e pesando il precipitato di clorofluoruro di piombo(II) (PbClF). Calcolate la concentrazione molare di ioni F^- in 25,00 mL di una soluzione che ha fornito un precipitato di clorofluoruro di piombo di massa 0,765 g.

8I.16 Supponete di titolare 25,00 mL di una soluzione acquosa di iodio con $Na_2S_2O_3$(aq) 0,0250 M, usando amido come indicatore. Il colore blu del complesso amido-iodio scompare dopo aver aggiunto 18,33 mL di tiosolfato. Qual era la concentrazione molare di I_2 nella soluzione originaria? La reazione di titolazione è $I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

CAPITOLO **8J**

Il gruppo 18: i gas nobili

Quali sono le caratteristiche generali della tavola periodica? → **Capitolo 8A** Il carattere periodico

Quali sono le caratteristiche principali di ogni gruppo? → **Capitolo 8J** Il gruppo 18: i gas nobili

I gas nobili, elementi del gruppo 18, traggono il nome dalla loro bassissima reattività (Tabella 8J.1). Gli esperimenti compiuti sui gas e, più tardi, la scoperta che essi possiedono una configurazione elettronica a guscio completo (ns^2np^6) creò la convinzione che questi elementi fossero chimicamente inerti. In effetti, fino al 1962 non era noto alcun loro composto. Quell'anno il chimico inglese Neil Bartlett sintetizzò il primo composto di un gas nobile, l'esafluoroplatinato di xenon ($XePtF_6$) e poco dopo i chimici dell'Argonne National Laboratory (uno dei principali centri di ricerca degli Stati Uniti) ottennero il tetrafluoruro di xenon (XeF_4) da una miscela di xenon e fluoro ad alta temperatura.

8J.1 Gli elementi del gruppo 18

Tutti gli elementi del gruppo 18 sono presenti nell'atmosfera sotto forma di gas monoatomici, che insieme costituiscono circa l'1% in massa. L'argon è il terzo gas più abbondante nell'atmosfera dopo azoto e ossigeno (trascurando la quantità variabile del vapore acqueo). Tutti i gas nobili, tranne elio e radon, sono ottenuti dalla distillazione frazionata dell'aria liquida.

(a) Elio L'elio (He) è il secondo elemento più abbondante nell'universo dopo l'idrogeno; tuttavia è raro sulla Terra, perché è talmente leggero che una considerevole frazione dei suoi atomi raggiunge le velocità elevate necessarie per sfuggire all'atmosfera; diversamente dall'idrogeno, inoltre, non può essere fissato nei composti. Ciononostante, l'elio si rinviene come componente dei gas naturali intrappolati nelle formazioni rocciose (specialmente in Texas), dove si è raccolto per effetto dell'emissione di particelle α da parte di elementi radioattivi. La particella α è un nucleo di elio-4 ($^4He^{2+}$), perciò, catturando due elettroni dall'ambiente, essa genera un atomo dell'elemento.

Tabella 8J.1
Elementi del gruppo 18

Nome comune: gas nobili
Configurazione elettronica di valenza: ns^2np^6
Forma normale: gas monoatomico incolore

Z	Nome	Simbolo	Massa molare/ ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C
2	elio	He	4,00	–	−269 (4,2 K)
10	neon	Ne	20,18	−249	−246
18	argon	Ar	39,95	−189	−186
36	cripton	Kr	83,80	−157	−153
54	xenon	Xe	131,29	−112	−108
86	radon*	Rn	(222)	−71	−62

* Radioattivo.

A parità di condizioni l'elio è due volte più denso dell'idrogeno, ma, rimanendo pur sempre un gas leggero e non infiammabile, lo si adopera per gonfiare i dirigibili. È usato anche per diluire l'ossigeno destinato agli ospedali e alle bombole per i subacquei, per pressurizzare i combustibili dei razzi, come refrigerante, e nei laser a elio-neon. Questo elemento presenta il punto di ebollizione più basso fra tutte le sostanze (4,2 K) e non congela a nessuna temperatura, a meno che non si applichi una pressione per mantenerne uniti gli atomi mobili e leggeri. Queste proprietà, assieme all'inerzia chimica, rendono l'elio un materiale utile per la **criogenia**, lo studio della materia a bassissime temperature come quelle richieste dalla superconduttività (Capitolo 3J). L'elio è l'unica so-

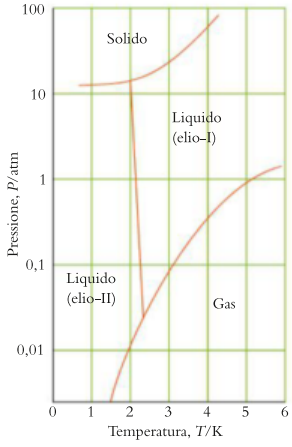


Figura 8J.1 Il diagramma di fase dell'elio-4 mostra due fasi liquide. L'elio II (fase liquida a bassa temperatura) è un superfluido.

stanza della quale sono note più fasi liquide (Figura 8J.1). Sotto 2 K l'elio II liquido manifesta la sorprendente proprietà della **superfluidità**, cioè la capacità di scorrere senza alcuna viscosità.

(b) Neon, argon, cripton e xenon Il neon (Ne), che emette una luce rosso-arancio quando è attraversato dalla corrente elettrica, trova ampio uso nelle insegne pubblicitarie e nei display luminosi (Figura 8J.2). L'argon (Ar) è impiegato per assicurare un'atmosfera inerte durante la saldatura (al fine di impedire l'ossidazione) e per riempire alcuni tipi di lampadine, in quanto allontana il calore dal filamento. Il cripton (Kr), attraversato da una scarica elettrica, emette un'intensa luce bianca, per cui è usato per illuminare le piste aeroportuali. Essendo prodotto mediante fissione nucleare, la sua abbondanza nell'atmosfera è una misura dell'attività nucleare mondiale. Lo xenon (Xe) è usato nelle lampade alogene per i fari d'automobile e nei flash fotografici; attualmente è anche allo studio come anestetico.

I gas nobili si trovano tutti in natura come gas monoatomici non reattivi. L'elio ha due fasi liquide; la fase liquida a temperatura inferiore è superfluida.

8J.2 I composti dei gas nobili

L'energia di ionizzazione dei gas nobili è elevatissima, ma diminuisce scendendo lungo il gruppo (Figura 8J.3). Quella dello xenon è abbastanza bassa da permettere che gli elettroni vengano ceduti a elementi molto elettronegativi. Non esistono composti di elio, neon e argon, tranne che in condizioni molto speciali, come per esempio la cattura di atomi di He e Ne all'interno di gabbie di buckminsterfullerene. Il cripton forma una sola molecola neutra stabile, KrF_2. Nel 1988 è stato riportato un composto contenente un legame Kr—N, che però è stabile solo al di sotto di −50 °C. Lo xenon rimane quindi il gas nobile con la chimica più ricca; si lega principalmente al fluoro e all'ossigeno, ma sono stati riportati anche composti contenenti legami Xe—N e Xe—C quali $(C_6F_5)_2Xe$.

Il punto di partenza per la sintesi dei composti dello xenon è il bifluoruro di xenon (XeF_2) o il tetrafluoruro di xenon (XeF_4), che si possono preparare scaldando una miscela degli elementi a 400 °C e 6 atm. Ad alta pressione la fluorurazione procede fino all'esafluoruro XeF_6. Tutti e tre i fluoruri sono solidi cristallini (Figura 8J.4) e in fase gassosa possiedono struttura mole-



Figura 8J.2 Il colore di queste lampade artistiche fluorescenti è dovuto all'emissione di luce da parte di atomi dei gas nobili. Il neon produce luce rossa; quando viene miscelato con un po' di argon, il colore diventa blu-verde. Il colore giallo si ottiene rivestendo l'interno del vetro con fosforo, che produce luce gialla quando viene eccitato. (© Andrea Heselton/Alamy.)

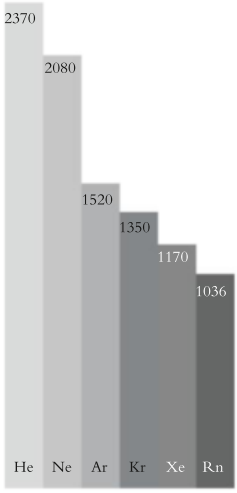


Figura 8J.3 L'energia di ionizzazione dei gas nobili diminuisce regolarmente scendendo lungo il gruppo. I valori riportati sono espressi in kilojoule per mole.

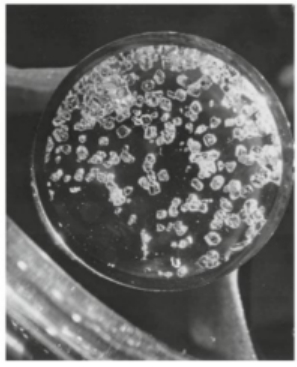


Figura 8J.4 Cristalli di tetrafluoruro di xenon (XeF_4). Questo composto fu preparato per la prima volta nel 1962 facendo reagire xenon e fluoro a 6 atm e 400 °C. (Science Source.)

colare. L'esafluoruro, invece, ha carattere ionico e mostra una struttura complessa costituita da cationi XeF_5^- legati a ponte ad anioni F^-.

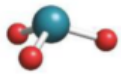
I fluoruri di xenon sono usati come potenti agenti fluoruranti (reagenti capaci di attaccare gli atomi di fluoro ad altre sostanze). Il tetrafluoruro, in particolare, riesce a fluorurare persino il platino metallico:

$$Pt(s) + XeF_4(s) \longrightarrow Xe(g) + PtF_4(s)$$

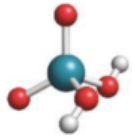
I fluoruri di xenon servono a preparare gli ossidi e gli ossiacidi di xenon e, con una serie di dismutazioni, ad aumentare il numero di ossidazione dello xenon fino a +8. Innanzitutto, si idrolizza il tetrafluoruro a triossido (XeO_3) con una reazione di dismutazione:

$$6\,XeF_4(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,XeO_3(aq) + 4\,Xe(g) + 3\,O_2(g) + 24\,HF(aq)$$

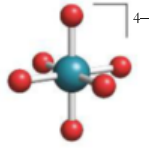
Il triossido di xenon, XeO_3 (**1**), è l'anidride dell'acido xenico, H_2XeO_4 (**2**), e come tale reagisce con le basi acquose dando lo ione idrogenoxenato ($HXeO_4^-$). Questo ione dismuta lentamente in xenon e nello ione ottaedrico perxenato, XeO_6^{4-} (**3**), nel quale lo xenon ha numero di ossidazione +8. Le soluzioni acquose di perxenato sono gialle e, grazie all'elevato numero di ossidazione dello xenon, costituiscono potentissimi ossidanti. Il perxenato di bario, trattato con acido solforico, si disidrata all'anidride dell'acido perxenico, il tetrossido di xenon, XeO_4 (**4**), un gas instabile esplosivo.



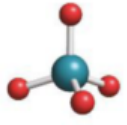
1 Triossido di xenon, XeO_3



2 Acido xenico, H_2XeO_4



3 Ione perxenato, XeO_6^{4-}



4 Tetrossido di xenon, XeO_4

Autoesame 8J.1A Spiegate perché la facilità di formazione dei composti aumenta scendendo lungo il gruppo 18.

[*Risposta*: Lungo il gruppo l'energia di ionizzazione diminuisce, perciò gli elementi più pesanti riescono a condividere più facilmente i loro elettroni]

Autoesame 8J.1B Prevedete la forma della molecola di $XeOF_4$.

Lo xenon è l'unico gas nobile che forma notoriamente una vasta serie di composti con il fluoro e l'ossigeno; i fluoruri di xenon sono potenti agenti fluoruranti e gli ossidi di xenon potenti agenti ossidanti.

CAPITOLO 8J Esercizi

8J.1 Quali sono le fonti di produzione dell'elio e dell'argon?

8J.2 Quali sono le fonti di produzione del cripton e dello xenon?

8J.3 Determinate il numero di ossidazione del gas nobile in (a) KrF_2; (b) XeF_6; (c) KrF_4; (d) XeO_4^{2-}.

8J.4 Determinate il numero di ossidazione del gas nobile in (a) XeO_3; (b) XeO_6^{4-}; (c) XeF_2; (d) $HXeO_4^-$.

8J.5 Il tetrafluoruro di xenon è un potente ossidante che in soluzione acida si riduce a xenon. Scrivete la semireazione corrispondente.

8J.6 Completate e bilanciate le seguenti reazioni:

(a) $XeF_6(s) + H_2O(l) \rightarrow XeO_3(aq) + HF(aq)$

(b) $Pt(s) + XeF_4(s) \rightarrow$

(c) $Kr(g) + F_2(g) \xrightarrow{\text{scarica elettrica}}$

8J.7 Prevedete la forza acida relativa di H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Spiegate le vostre conclusioni.

8J.8 Prevedete il potere ossidante relativo di H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Spiegate le vostre conclusioni.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 8.

FOCUS 8 Esempio integrato online

State lavorando in un laboratorio di ricerca ambientale e siete interessati al costo energetico e alle emissioni di gas serra per la produzione di materie prime industriali, in particolare l'alluminio. La produzione di alluminio a partire dai minerali richiede 85600 MJ di energia per tonnellata ($1\ t = 10^3$ kg); il 70% di questa energia è usato nell'elettrolisi di Al_2O_3 sciolto nella criolite. L'equazione chimica complessiva è:

$$4\ Al^{3+}(fuso) + 6\ O^{2-}(fuso) + 3\ C(s, gr) \longrightarrow 4\ Al(l) + 3\ CO_2(g)$$

(a) Quanto tempo occorre per produrre 1 t di alluminio se una fonderia di alluminio opera a 300 kA? (b) L'energia libera di Gibbs richiesta per far avvenire la reazione di elettrolisi in una cella funzionante è 2390 kJ. Qual è la minima differenza di potenziale richiesta per far avvenire il processo nella cella? (c) Ipotizzate che gli 85 600 MJ siano interamente forniti dalla combustione del carbone. Il carbone (considerato come carbonio, C) genera in media 0,265 g di CO_2 per ogni kilojoule di energia prodotta. Quanta massa di carbone viene consumata per ogni tonnellata di alluminio prodotto? (d) Quanto volume di $CO_2(g)$ a1,0 atm e a 20 °C si forma per ciascuna tonnellata prodotta? (e) In un metodo alternativo per la produzione di alluminio, l'allumina (Al_2O_3) reagisce col carbonio ad alte temperature per produrre carburo di alluminio (Al_4C_3) e monossido di carbonio. Successivamente, il carburo di alluminio reagisce con altra allumina per formare alluminio metallico e monossido di carbonio. Bilanciate le equazioni qui sotto e indicate il numero di ossidazione di tutti gli elementi.

$$Al_2O_3(s) + C(s) \longrightarrow Al_4C_3(s) + CO(g)$$

$$Al_4C_3(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Al(l) + CO(g)$$

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 8 Esercizi

8.1 (a) Usando un software per fare grafici, riportate in un grafico il potenziale standard in funzione del numero atomico per gli elementi del primo e del secondo gruppo (fate riferimento all'Appendice 2B per i dati). (b) Quali generalizzazioni si possono trarre dal grafico?

8.2 (a) Usando un software per fare grafici, riportate in un grafico l'energia di ionizzazione in funzione del potenziale standard per gli elementi del primo e del secondo gruppo (fate riferimento all'Appendice 2B per i dati). (b) Quali generalizzazioni si possono trarre dal grafico?

8.3 Indicate se le seguenti affermazioni sugli elementi del gruppo 14 sono vere o false. Se sono false, spiegate cos'è sbagliato. (a) Solo due elementi sono metalli. (b) Gli ossidi di tutti gli elementi sono anfoteri. (c) Gli orbitali esterni *s* e *p* hanno energie più simili scendendo lungo il gruppo.

8.4 Indicate se le seguenti affermazioni sugli elementi del gruppo 16 sono vere o false. Se sono false, spiegate cos'è sbagliato. (a) Quattro elementi sono non metalli. (b) H_2SeO_3 è un acido più forte di H_2SO_3. (c) Gli ossidi di tutti gli elementi sono acidi.

8.5 Descrivete le prove sperimentali a favore della tesi secondo cui l'idrogeno può comportarsi sia da ossidante sia da riducente. Fornite le equazioni chimiche a sostegno di queste prove.

8.6 Quale giustificazione si può addurre a favore della tesi che lo ione ammonio è un analogo dei cationi alcalini (gruppo 1)? Prendete in considerazione proprietà come solubilità, carica e raggio. Il raggio di NH_4^+ è 151 pm.

8.7 L'idrogeno brucia in atmosfera di bromo dando bromuro di idrogeno. Se 135 mL di $H_2(g)$ a 273 K e 1 atm si combinano con una quantità stechiometrica di bromo, e il bromuro di idrogeno risultante si scioglie in acqua formando 225 mL di soluzione, qual è la concentrazione molare della soluzione di acido bromidrico ottenuto?

8.8 Tutti gli idruri salini reagiscono rapidamente con l'acqua e in modo simile anche con l'ammoniaca liquida. (a) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione di CaH_2 con l'ammoniaca liquida. (b) È meglio classificare tale reazione come redox, acido-base di Brønsted, o acido-base di Lewis? Perché?

8.9 Lo ione azoturo forma numerosi composti ionici e covalenti simili a quelli degli alogenuri. (a) Scrivete la formula di Lewis dello ione azoturo e prevedete l'angolo di legame N—N—N. (b) Confrontate l'acidità dell'acido azotidrico con quella degli acidi alogenidrici e spiegate le differenze (per HN_3, $K_a = 1{,}7 \times 10^{-5}$). (d) Scrivete la formula di tre azoturi ionici o covalenti.

8.10 L'entalpia standard di formazione di $SiCl_4(g)$ a 298 K è $-662{,}75\ kJ \cdot mol^{-1}$, e la sua entropia molare standard è $+330{,}86\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Calcolate la temperatura alla quale la riduzione di $SiCl_4(g)$ con idrogeno gassoso a Si(s) e HCl(g) diventa spontanea.

8.11 (a) Esaminate la struttura del diborano (B_2H_6) e quella di Al_2Cl_6. Confrontate i legami di questi due composti. Cosa hanno in comune? (b) Quali sono le eventuali differenze nei tipi di legame presenti? (c) Qual è l'ibridazione degli elementi del gruppo 13? (d) Descrivete la forma delle molecole e gli angoli di legame attesi.

8.12 Scrivete la struttura di Lewis e assegnate lo schema di ibridazione agli atomi della molecola di P_4. (b) Spiegate perché si pensa che in questa molecola i legami siano in tensione.

8.13 Le molecole, come gli atomi degli elementi, hanno un'energia di ionizzazione. (a) Fornite una definizione dell'energia di ionizzazione di una molecola. (b) Stabilite quale composto tra $SiCl_4$ e SiI_4 possiede energia di ionizzazione più elevata e spiegate perché.

8.14 Le specie isoelettroniche hanno lo stesso numero di elettroni. (a) Dividete le specie seguenti in due gruppi isoelettronici: CN^-, N_2, NO_2^-, C_2^{2-}, O_3. Quale specie in ciascun

gruppo pensate sia (b) la base di Lewis più forte, (c) l'agente riducente più forte?

8.15 Le specie isoelettroniche hanno lo stesso numero di elettroni. (a) Dividete le specie seguenti in tre gruppi isoelettronici: NH_3, NO, NO_2^+, N_2O, H_3O^+, O_2^+. Quale specie in ciascun gruppo pensate sia (b) l'acido di Lewis più forte; (c) l'agente ossidante più forte?

8.16 Lo stato fondamentale di O_2 ha due elettroni $\pi^\star$ spaiati con spin parallelo. Esistono due stati eccitati di bassa energia di O_2. Lo stato A ha due elettroni $\pi^\star$ con spin antiparalleli ma in orbitali diversi. Lo stato B ha due elettroni $\pi^\star$ appaiati nello stesso orbitale. (a) Le energie degli stati eccitati rispetto allo stato fondamentale sono 94,72 $kJ \cdot mol^{-1}$ e 157,85 $kJ \cdot mol^{-1}$. Quale stato corrisponde a ciascuna energia di eccitazione? (b) Qual è la lunghezza d'onda della radiazione assorbita nella transizione dallo stato fondamentale al primo stato eccitato?

8.17 L'acido tiosolforico ($H_2S_2O_3$) ha una struttura simile a quella dell'acido solforico, tranne per il fatto che un atomo di ossigeno terminale è stato sostituito dallo zolfo. Quali differenze vi aspettate nelle proprietà chimiche e fisiche dell'acido tiosolforico e dell'acido solforico?

8.18 Gli elementi dei gruppi principali descritti in questo Focus sono stati organizzati in base al criterio dei gruppi. Discutete se sarebbe conveniente organizzare gli elementi secondo il periodo e fornite esempi di proprietà periodiche che verrebbero messe in risalto in tale sistema.

8.19 Spiegate l'osservazione che la solubilità in acqua degli alogenuri ionici (come gli alogenuri di potassio) generalmente aumenta dai cloruri agli ioduri, mentre quella degli alogenuri covalenti (come gli alogenuri di argento) diminuisce da cloruro a ioduro.

8.20 Spiegate l'osservazione che i punti di fusione e di ebollizione generalmente diminuiscono da fluoruro a ioduro per gli alogenuri ionici, mentre aumentano da fluoruro a ioduro per quelli molecolari.

8.21 Lo ione nitrosile (NO^+) è isoelettronico con N_2 e ha due elettroni in meno di O_2. Lo ione è stabile ed è reperibile in commercio sotto forma di esafluorofosfato (PF_6^-) o di tetrafluoborato (BF_4^-). (a) Disegnate gli orbitali molecolari di NO^+ e confrontateli con gli orbitali molecolari di N_2 e O_2. (b) NO^+ è diamagnetico. Riuscite a dire quale orbitale, σ_{2p} o π_{2p}, ha energia maggiore in base a questa informazione?

8.22 (a) Disegnate uno schema dei livelli energetici degli orbitali molecolari di O_2. Usando questo schema, determinate l'ordine di legame e le proprietà magnetiche di O_2. (b) Quale proprietà molecolare dell'ossigeno trova spiegazione nello schema degli orbitali molecolari ma non nella struttura di Lewis? (c) Illustrate la natura dell'orbitale molecolare occupato a energia più alta; è legante, antilegante, o non legante? (d) Prevedete l'ordine di legame e le proprietà magnetiche dello ione perossido e dello ione superossido in base alla teoria degli orbitali molecolari.

8.23 Uno dei metodi usati per produrre l'idrogeno combustibile si basa sulla decomposizione del metanolo nella reazione $CH_3OH(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + CO(g)$. (a) Qual è l'entalpia standard di reazione associata al processo? (b) Qual è l'entalpia standard di combustione dell'idrogeno prodotto nella reazione? (c) Qual è la variazione di entalpia che accompagna la combustione di 1,00 mol $CH_3OH(l)$? (d) Quale processo genera più calore a pressione costante, la combustione diretta del metanolo in (c), o il processo in due fasi (combinazione di (a) e (b))?

8.24 Uno dei metodi usati per produrre idrogeno combustibile si basa su un processo in due fasi la cui reazione complessiva è $CH_3OH(l) + H_2O(l) \rightarrow 3\,H_2(g) + CO_2(g)$. (a) Qual è l'entalpia standard di reazione associata al processo? (b) Qual è l'entalpia standard di combustione dell'idrogeno prodotto? (c) Qual è la variazione di entalpia che accompagna la combustione di 1,00 mol $CH_3OH(l)$? (d) Quale processo genera più calore a pressione costante, la combustione diretta del metanolo in (c), o il processo in due fasi (combinazione di (a) e (b))?

8.25 La radiazione infrarossa viene assorbita solo se la molecola subisce una variazione del momento di dipolo mentre vibra. Quali dei seguenti gas presenti nell'atmosfera sono in grado di assorbire nella regione infrarossa e di agire di conseguenza da gas serra? (a) CO; (b) NH_3; (c) CF_4; (d) O_3; (e) Ar. Spiegate il vostro ragionamento. Vedi scheda 8B.1.

8.26 Il diossido di carbonio assorbe energia infrarossa durante i movimenti di piegamento e stiramento che sono accompagnati da una variazione del momento di dipolo (a partire da zero). Quali delle transizioni rappresentate in Tecniche principali 1 sono capaci di assorbire la radiazione infrarossa? Spiegate il vostro ragionamento. Vedi Scheda 8B.1.

8.27 Il metanolo (CH_3OH) è un combustibile liquido che brucia senza inquinare e viene perciò usato come sostituto delle benzine. Calcolate la resa teorica in kilogrammi di CO_2 prodotti dalla combustione di 1,00 L di metanolo (densità 0,791 $g \cdot cm^{-3}$) e confrontatela con i 2,16 kg di CO_2 generati dalla combustione di 1,00 L di ottano. Quale combustibile immette più CO_2 nell'atmosfera bruciando? Quali altri fattori prendereste in considerazione per decidere quale dei due combustibili usare? Vedi Scheda 8B.1.

8.28 La concentrazione degli ioni nitrato può essere determinata mediante un processo in più fasi. Un campione di 25,00 mL di acqua proveniente da un pozzo agricolo contaminato con $NO_3^-(aq)$ è stato reso basico e trattato con zinco metallico in eccesso. In queste condizioni gli ioni nitrato si riducono ad ammoniaca. Il gas di ammoniaca sviluppato è stato fatto passare in 50,00 mL di HCl(aq) $2{,}50 \times 10^{-3}$ M e l'HCl(aq) residuo è stato titolato fino al punto stechiometrico con 28,22 mL di NaOH(aq) $1{,}50 \times 10^{-3}$ M. (a) Scrivete le equazioni chimiche bilanciate per le tre reazioni. (b) Qual era la concentrazione molare dello ione nitrato nell'acqua del pozzo?

8.29 (a) Considerate le sostanze illustrate nelle parti (a), (c) e (d) della seconda figura nella Scheda 8F.1. (b) In quale delle tre parti della figura le interazioni sono più intense? (c) In quale sono più deboli?

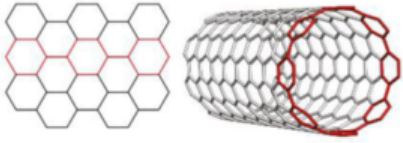
FOCUS 8 Esercizi integrati

8.30 Il gas NO viene rilasciato nell'atmosfera dai motori degli aerei. Poiché può contribuire alla distruzione dell'ozono stratosferico, la sua concentrazione è tenuta sotto stretto controllo. Una tecnica di monitoraggio misura la chemiluminescenza emessa dalla reazione $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2^{\star}(g) + O_2(g)$. L'asterisco indica che NO_2 si forma in uno stato eccitato. Le molecole di NO_2 eccitate emettono luce rossa e radiazione infrarossa nel ritornare nello stato fondamentale. Poiché nel campione d'aria possono essere presenti sia NO sia NO_2, parte del campione viene esposto a un agente riducente che converte tutto l'NO_2 in NO. Successivamente si analizzano due campioni: dapprima l'aria di un campione non ridotto, dal quale si ottiene la concentrazione di NO, successivamente l'aria del campione ridotto. La concentrazione di NO_2 nell'aria si ottiene per differenza tra le due misurazioni. In un esperimento sono stati raccolti due campioni, uno da una nuvola e uno da aria pulita. Le seguenti misure sono state eseguite a 9 km al di sopra dell'Oceano Pacifico (ppt indica parti per mille miliardi, cioè 1 parte su 10^{12}, di molecole):

	Campione non ridotto	Campione ridotto
Nuvola	860 ppt	1110 ppt
Aria pulita	480 ppt	740 ppt

(a) Determinate le concentrazioni (in ppt) di NO e NO_2 in ciascun campione d'aria.
(b) In quale parte dell'atmosfera la concentrazione di NO è maggiore?
(c) Spiegate la differenza prendendo in considerazione fonti di NO diverse dagli aeroplani.
(d) Alcune molecole di NO rilasciate dai motori degli aeroplani reagiscono con il radicale ossidrile (·OH). Scrivete la struttura di Lewis del prodotto di reazione più probabile e indicatene il nome.
(e) Pensate che il prodotto della reazione in (d) sia più stabile di NO? Spiegate il vostro ragionamento.
(f) Nella stratosfera, NO catalizza la conversione di O_3 in O_2 in una reazione a due stadi che vede come intermedio NO_2. L'equazione complessiva della reazione è: $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2\ O_2(g)$ e la legge cinetica della reazione è: velocità = $k_r[NO][O_3]$. Scrivete un meccanismo plausibile a due stadi per la reazione, indicando lo stadio più lento.
(g) A –30 °C, temperatura dell'aria dalla quale sono stati prelevati i campioni, la costante cinetica della reazione riportata in (f) è 6×10^{-15} cm^3·molecola^{-1}·s^{-1}. Se la concentrazione di ozono nel campione non ridotto di aria pulita era di 480 ppt e la pressione totale dell'aria 220 mbar, con quale velocità l'ozono veniva distrutto nell'aria a −30 °C?

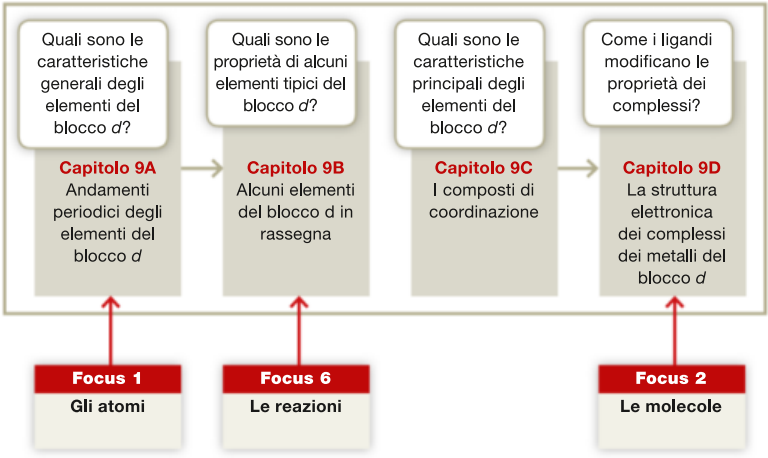
8.31 Le minuscole strutture formate dagli atomi di carbonio, quali sfere e tubi, sono alla base di un ampio settore nel campo delle nanotecnologie. Il nitruro di boro forma strutture simili a quelle del carbonio.
(a) Qual è l'ibridazione degli atomi di carbonio nei nanotubi di carbonio e degli atomi di azoto nei nanotubi di nitruro di boro?
(b) Un nanotubo di carbonio semplice è costituito da uno strato di grafene (simile a una rete da pollaio) arrotolato su se stesso fino a congiungere i bordi. Quanti esagoni (indicati dalle linee colorate nel diagramma seguente) con una configurazione «a sedia» devono essere messi insieme attorno alla circonferenza di un nanotubo per formare un tubo con un diametro di circa 1,3 nm? Il diagramma mostra l'orientamento degli esagoni rispetto alla curvatura di un nanotubo tipico. La lunghezza del legame C—C nei nanotubi di carbonio è 142 pm.



(c) Il buckminsterfullerene (C_{60}) può essere idrogenato, ma un composto di formula $C_{60}H_{60}$ finora non è mai stato preparato. La forma più idrogenata di C_{60} conosciuta è $C_{60}H_{36}$. Perché l'idrogenazione si ferma a questo punto?
(d) Il nitruro di boro può formare nanotubi ma non sfere simili al buckminsterfullerene. Esaminate la struttura del buckminsterfullerene e suggerite un motivo per cui BN non può formare sfere.
(e) Nel BN in forma cubica cristallina, gli atomi di azoto formano una cella elementare cubica a facce centrate in cui metà dei siti interstiziali tetraedrici è occupata da atomi di boro (in modo tale che, se tutti gli atomi di B ed N fossero sostituiti da atomi di C, si otterrebbe la struttura del diamante). Calcolate la densità del BN cubico se la lunghezza del bordo della cella elementare è 361,5 pm.
(f) La densità del BN esagonale è 2,29 g·cm^{-3}. Quale forma di BN risulta favorita a pressioni elevate, quella esagonale o quella cubica?

FOCUS 9

Gli elementi del blocco *d*



Gli elementi del blocco *d* sono presenti praticamente in ogni aspetto della vita moderna. Il ferro e il rame hanno aiutato la civiltà a uscire dall'età della pietra e sono ancora tra i metalli più importanti al giorno d'oggi. Altri membri del blocco includono i metalli tipici delle nuove tecnologie come il titanio per l'industria aerospaziale e il vanadio per i catalizzatori nell'industria petrolchimica. I metalli preziosi, argento, platino e oro sono apprezzati per la rarità, aspetto e durabilità, così come per l'utilità.

Composti del cobalto, del molibdeno e dello zinco si rinvengono nelle vitamine e in enzimi indispensabili. Altri composti rendono comunque la vita interessante. Il bel colore dei vetri blu al cobalto, i verdi e i blu brillanti delle ceramiche smaltate e i molti pigmenti adoperati dagli artisti si basano su composti del blocco *d*.

Gli andamenti delle proprietà dei metalli del blocco *d* sono interpretati in base alla loro posizione nella tavola periodica nel Capitolo 9A. Questi andamenti sono illustrati nel Capitolo 9B osservando più da vicino alcuni importanti elementi rappresentativi del blocco. Una caratteristica fondamentale degli elementi del blocco *d* è la loro capacità di formare une grande varietà di complessi con forme e colori caratteristici, i quali sono descritti nel Capitolo 9C. Infine, il Capitolo 9D esplora l'origine di questi caratteristici colori e stabilisce una connessione tra colore e magnetismo.

CAPITOLO **9A**

Andamenti periodici degli elementi del blocco *d*

Quali sono le caratteristiche generali degli elementi del blocco *d*?

Quali sono le proprietà di alcuni elementi tipici del blocco *d*?

Capitolo 9A Andamenti periodici degli elementi del blocco *d*

→

Capitolo 9B Alcuni elementi del blocco *d* in rassegna

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La conoscenza di come le proprietà fisiche e chimiche degli elementi del blocco *d* dipendono dalla loro posizione nella tavola periodica è un passaggio chiave per comprendere le loro somiglianze e differenze.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa su molti dei principi introdotti nei capitoli precedenti, in particolare sulle configurazioni elettroniche (Capitolo 1E).

Gli elementi dei gruppi da 3 a 11 si definiscono *metalli di transizione*, in quanto rappresentano la transizione dai metalli altamente reattivi del blocco *s* ai metalli molto meno reattivi del blocco *p* (Figura 9A.1). Si noti che i metalli di transizione non comprendono tutto il blocco *d*: gli elementi del gruppo 12 (zinco, cadmio e mercurio) non sono considerati di norma metalli di transizione. Avendo orbitali *d* completi, gli elementi del gruppo 12 manifestano proprietà più simili a quelle dei metalli dei gruppi principali che a quelle dei metalli di transizione. Poco dopo l'inizio della terza riga del blocco *d* nel periodo 6, in corrispondenza del lantanio, gli elettroni cominciano a occupare i sette orbitali 4*f*, perciò intervengono i lantanoidi, comunemente noti come lantanidi («terre rare»), a ritardare il completamento del periodo. Insieme agli attinoidi, comunemente noti come attinidi, analoga serie del periodo 7, questi elementi vengono generalmente detti *metalli di transizione interna*.

9A.1 L'andamento delle proprietà fisiche

La configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elementi del blocco *d* differisce fondamentalmente per il grado di occupazione degli orbitali $(n-1)d$. Anche se, in base al principio di costruzione della configurazione elettronica degli atomi (Capitolo 1E), questi orbitali sono gli ultimi a essere occupati. Tuttavia, una volta occupati, essi si collocano a un livello di energia leggermente inferiore a quello degli orbitali esterni *ns*. Poiché in un dato strato esistono 5 orbitali *d*, ognuno capace di far posto a due elettroni, in ogni riga del blocco *d* vi sono 10 elementi. Le differenze di configurazione elettronica risiedono princi-

O In alcune tavole periodiche gli elementi La-Yb o La-Lu sono assegnati alla prima riga del blocco *f*. In questo libro gli elementi Ce-Lu sono collocati nella prima riga del blocco *f*, detta dei lantanidi, cioè «simili al lantanio».

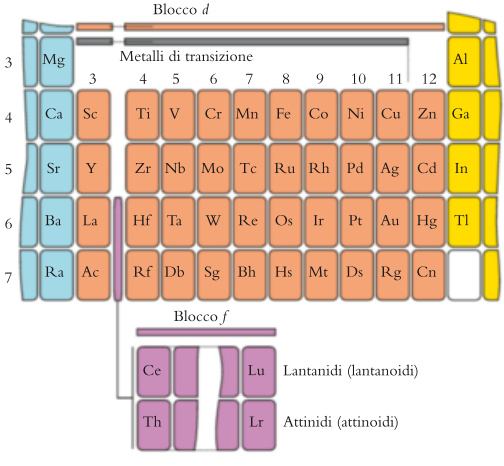


Figura 9A.1 I rettangoli in arancione identificano gli elementi del blocco *d* della tavola periodica (Gruppi 3-12). Si noti che il blocco *f*, costituito dai metalli di transizione interna, interviene nei periodi 6 e 7 come indica la barra in violetto. I metalli di transizione sono gli elementi dei Gruppi 3-11.

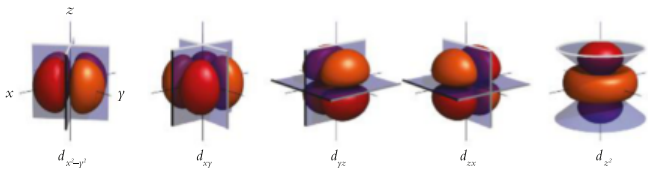


Figura 9A.2 I cinque orbitali *d* con i loro piani nodali indicati.

palmente nell'occupazione di questi orbitali interni, per cui le proprietà fisiche tendono a rassomigliarsi.

Gli elementi del blocco *d* sono tutti metalli, per la maggior parte sono buoni conduttori di elettricità, tanto che, a temperatura ordinaria, l'argento risulta il miglior conduttore tra tutti i metalli. Quasi tutti questi metalli sono malleabili, duttili, lucenti e di colore bianco-argenteo, e in generale presentano punti di fusione e di ebollizione superiori a quelli degli elementi dei gruppi principali. Ci sono poche eccezioni degne di nota: il rame è rosso scuro, l'oro è giallo e il mercurio ha un punto di fusione talmente basso da presentarsi liquido a temperatura ordinaria.

La forma degli orbitali *d* condiziona le proprietà degli elementi in due maniere (**Figura 9A.2**, che riprende la Figura 1D.10).

- I lobi di due orbitali *d* di un atomo occupano regioni di spazio marcatamente diverse, ed essendo relativamente distanti, la repulsione tra i loro elettroni è piuttosto debole.
- La densità elettronica degli orbitali *d* in prossimità del nucleo è bassa (in parte perché l'alto valore del momento angolare degli elettroni *d* li proietta lontano dal nucleo), per cui essi non risultano granché efficienti nello schermare gli altri elettroni nei confronti della carica nucleare.

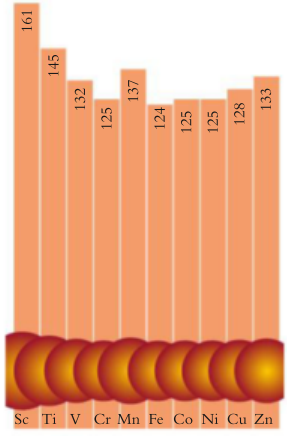


Figura 9A.3 Il raggio atomico (in picometri) degli elementi della prima riga del blocco *d*.

Una delle conseguenze di queste due caratteristiche è l'andamento dei raggi atomici, che diminuiscono gradualmente lungo il periodo per elevarsi poi nuovamente (**Figura 9A.3**). Lungo ogni periodo la carica nucleare e il numero degli elettroni *d* aumentano da sinistra verso destra. La debole repulsione tra elettroni *d* fa sì che all'inizio la carica nucleare crescente li attragga verso l'interno, perciò gli atomi rimpiccioliscono. Procedendo lungo il blocco gli elettroni *d* divengono così numerosi che la loro repulsione reciproca aumenta più rapidamente della carica nucleare, con la conseguenza che i raggi ritornano a crescere. Il sottile equilibrio tra attrazioni e repulsioni restringe il campo di variabilità dei raggi atomici, e infatti è possibile che gli atomi di un metallo *d* prendano senza difficoltà il posto di altri in un reticolo cristallino (**Figura 9A.4**). Ne consegue che i metalli *d* sono in grado di dare origine a un'ampia varietà di leghe (Capitolo 3I).

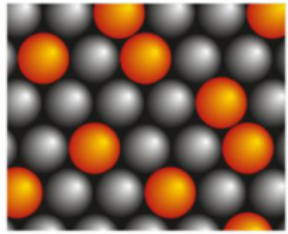


Figura 9A.4 L'accentuata somiglianza tra i raggi atomici degli elementi del blocco *d* fa sì che gli atomi di un elemento possano sostituire quelli di un altro con minima modificazione della collocazione; di conseguenza i metalli del blocco *d* danno vita a un gran numero di leghe.

Il raggio atomico della seconda riga dei metalli *d* (periodo 5) è normalmente maggiore di quelli della prima riga (periodo 4), mentre quello della terza riga (periodo 6) riproduce approssimativamente quello della seconda riga ed è, perciò, minore del previsto. Questo effetto è riconducibile alla **contrazione lantanidica**, cioè al decremento di raggio lungo la prima riga del blocco *f* (**Figura 9A.5**), dovuto all'aumento della carica nucleare e allo scarso schermo assicurato dagli elettroni *f*. Là dove riprende il blocco *d* (in corrispondenza dell'afnio) il raggio atomico si riduce, passando da 188 pm per il lantanio a 156 pm per l'afnio.

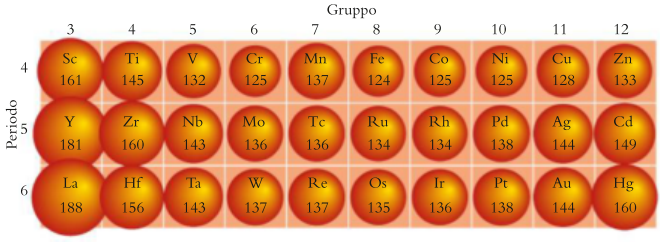


Figura 9A.5 Il raggio atomico degli elementi del blocco *d* (in picometri). Si noti la somiglianza tra i valori e, in particolare, quella stretta tra la seconda e la terza riga, riconducibile alla contrazione lantanidica.

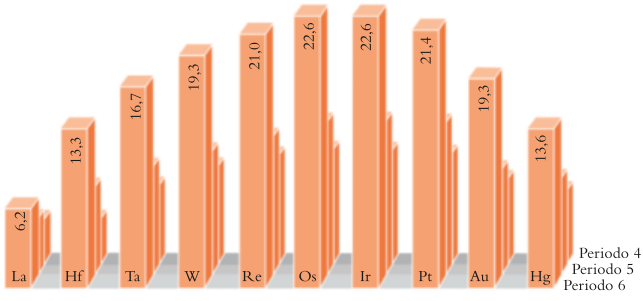


Figura 9A.6 La densità (in grammi per centimetro cubico, $g \cdot cm^{-3}$) dei metalli *d* a 25 °C. La contrazione lantanidica ha un effetto pronunciato sulla densità degli elementi del periodo 6 (in prima fila nell'illustrazione), che sono tra i più densi di tutti gli elementi.

Un effetto della contrazione lantanidica che ha importanza sul piano tecnologico è l'elevata densità degli elementi del periodo 6 (Figura 9A.6). Il raggio atomico di questi elementi è comparabile con quello degli elementi del periodo 5, mentre la loro massa atomica è all'incirca doppia; a parità di volume, quindi, si addensa maggiore massa. Un blocco di iridio, per esempio, contiene lo stesso numero di atomi di un uguale volume di rodio, ma ogni atomo di iridio pesa quasi il doppio di uno di rodio, per cui la densità del primo campione è quasi doppia. In effetti, l'iridio è uno dei due elementi più densi; l'altro è il suo vicino, l'osmio. Un ulteriore effetto della contrazione è la scarsa reattività (la «nobiltà») dell'oro e del platino. A causa dello scarso schermaggio offerto dagli elettroni *d*, gli elettroni di valenza di oro e platino sono relativamente vicini al nucleo e quindi fortemente legati e difficilmente disponibili a partecipare a reazioni chimiche.

Il raggio atomico dei metalli del blocco *d* rimane pressoché costante, pur diminuendo di regola lungo la serie. La contrazione lantanidica spiega i valori del raggio minori del prevedibile e la maggior densità degli atomi del blocco *d* lungo il periodo 6.

9A.2 L'andamento delle proprietà chimiche

Dando vita ai composti, gli elementi del blocco *d* tendono a cedere i propri elettroni di valenza *s*, ma la maggior parte di essi è in grado di cedere un numero variabile di elettroni *d* e di esistere, quindi, in vari stati di ossidazione. Gli unici elementi del blocco *d* che nel formare composti non si avvalgono dei loro elettroni *d* sono i membri del gruppo 12 (zinco, cadmio e mercurio). Lo zinco e il cadmio perdono esclusivamente gli elettroni *s*, il mercurio in rari casi perde un solo elettrone *d*. L'attitudine a esistere in vari stati di ossidazione è responsabile di molte delle speciali proprietà chimiche di questi elementi e assolve un ruolo nell'azione di numerose biomolecole.

La maggioranza degli elementi del blocco *d* presenta comunemente più di uno stato di ossidazione (Figura 9A.7) e a prima vista la distribuzione di tali stati appare poco chiara, però sussistono due schemi ricorrenti.

- Gli elementi vicini al centro di ciascuna riga possiedono il numero più ampio di stati di ossidazione; il manganese, in posizione centrale esibisce ben sette stati di ossidazione.
- A eccezione del mercurio, gli elementi all'estremità della riga presentano un solo stato di ossidazione oltre allo zero.
- Tutti gli altri elementi di ogni riga presentano almeno due stati di ossidazione positivi.
- Gli elementi della seconda e della terza riga del blocco raggiungono stati di ossidazione elevati con maggiore probabilità di quelli della prima riga. Il rutenio e l'osmio assumono tutti i possibili stati di ossidazione e perfino l'oro e il mercurio, che si trovano in prossimità della fine del blocco, possono assumere tre stati di ossidazione.

La distribuzione degli stati di ossidazione ricalca l'andamento delle proprietà

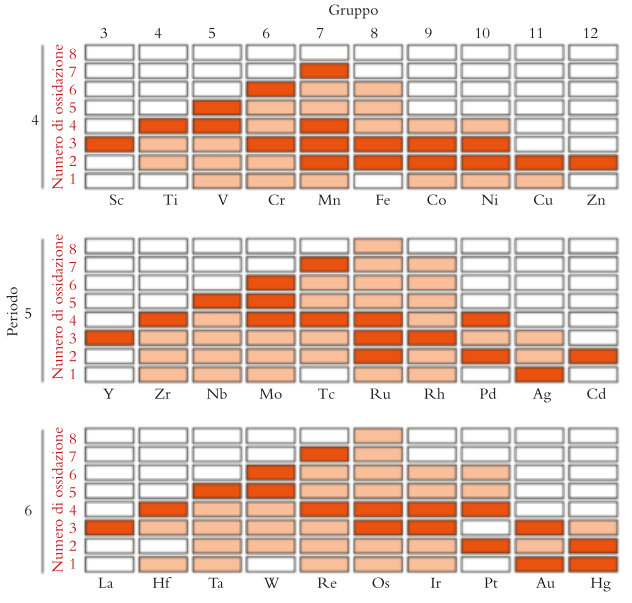


Figura 9A.7 Il numero di ossidazione degli elementi del blocco *d*. I blocchi in arancio scuro contraddistinguono per ciascun elemento i numeri di ossidazione più comuni; i blocchi in arancio chiaro indicano gli stati noti.

chimiche degli elementi del blocco *d*. Un elemento che si trovi in uno stato di ossidazione elevato si riduce con facilità, quindi il composto che lo contiene sarà con ogni probabilità un buon agente ossidante. Per esempio, nello ione permanganato, MnO_4^-, il manganese vanta numero di ossidazione +7, e questo ione risulta un buon ossidante in soluzione acida:

$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}51\,V$$

I composti che contengono l'elemento in uno stato di ossidazione basso, per esempio Cr^{2+}, spesso sono buoni riducenti:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(s) \qquad E^\circ = -0{,}41\,V$$

La distribuzione degli stati di ossidazione si correla con il comportamento acido-base degli ossidi dei metalli *d*. Molti di essi sono basici, ma gli ossidi di uno specifico elemento tendono ad acquistare carattere acido all'aumentare del numero di ossidazione (Capitolo 6C). La famiglia degli ossidi del cromo offre un valido esempio:

CrO	+2	basico
Cr_2O_3	+3	anfotero
CrO_3	+6	acido

L'ossido di cromo(VI), CrO_3, è l'anidride dell'acido cromico, H_2CrO_4, progenitore dei cromati.

Gli elementi alla sinistra del blocco *d* assomigliano ai metalli del blocco *s* sotto l'aspetto dell'estraibilità dai minerali: è più difficile estrarre quelli a sinistra del periodo che non quelli a destra. In effetti, portandoci sulla destra del blocco *d* e muovendoci verso sinistra, incontriamo gli elementi più o meno nell'ordine in cui vennero adoperati allo stato metallico nella storia dell'umanità. All'estrema destra vi sono rame e zinco, protagonisti congiuntamente dell'avvento dell'Età del bronzo. Quando chi lavorava i metalli scoprì come raggiungere le alte temperature, trovò anche il modo di ridurre gli ossidi di ferro, e l'Età del ferro subentrò a quella del bronzo. I metalli sulla sinistra del blocco, per esempio il titanio, esigono, per essere estratti, condizioni talmente estreme (compreso l'impiego di altri metalli attivi o l'elettrolisi) da essere divenuti accessibili solo nel ventesimo secolo, quando fu possibile sviluppare tali tecniche su scala commerciale.

Autoesame 9A.1A Prevedete l'andamento dell'energia di ionizzazione tra i metalli del blocco *d*.

[*Risposta*: L'energia di ionizzazione aumenta da sinistra verso destra lungo ogni riga, mentre diminuisce discendendo i gruppi]

Autoesame 9A.1B Sei metalli del blocco *d* del periodo 4 formano ioni +1. Prevedete l'andamento dei raggi di tali ioni.

Il numero degli stati di ossidazione di un elemento del blocco *d* aumenta verso il centro del blocco. I composti nei quali l'elemento del blocco *d* manifesta uno stato di ossidazione elevato sono tendenzialmente ossidanti; quelli nei quali l'elemento manifesta uno stato di ossidazione basso tendono a comportarsi da riducenti. Il carattere acido degli ossidi aumenta con lo stato di ossidazione dell'elemento.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che gli elementi del blocco *d* hanno atomi di taglia simile e che la contrazione lantanidica porta ad avere raggi atomici più piccoli e densità più elevate rispetto a quanto ci si aspetterebbe per gli elementi del periodo 6. Avete anche imparato che gli elementi del blocco *d* possono assumere una grande varietà di numeri di ossidazione e che la loro capacità ossidante aumenta con tale numero.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Spiegare gli andamenti delle proprietà fisiche come densità e raggio atomico degli elementi del blocco *d*.
- ☐ **2.** Giustificare le proprietà chimiche come gli stati di ossidazione più comuni e il carattere acido-base degli ossidi dei metalli del blocco *d*.

CAPITOLO 9A Esercizi

L'Appendice 2 è utile per risolvere questi problemi.

9A.1 Quali termini del blocco *d* tendono a manifestare il potenziale standard più negativo, quelli alla sinistra o quelli alla destra? Perché?

9A.2 Indicate cinque elementi del blocco *d* che manifestino potenziale standard positivo.

9A.3 Scrivete le formule per gli ossianioni dei seguenti elementi nei quali l'elemento si trova nel suo stato di ossidazione più alto (vedi Figura 9A.7). La carica di ciascun ossianione è data fra parentesi. (a) Mn (–1); (b) Mo (–2).

9A.4 Scrivete le formule per gli ossianioni dei seguenti elementi nei quali l'elemento si trova nel suo stato di ossidazione più alto (vedi Figura 9A.7). La carica di ciascun ossianione è data fra parentesi. (a) V (–3); (b) Ti (–4).

9A.5 Identificate l'elemento dotato dell'energia di ionizzazione primaria più elevata in ognuna delle coppie seguenti: (a) ferro e nichel; (b) nichel e rame; (c) osmio e platino; (d) nichel e palladio; (e) afnio e tantalio.

9A.6 Identificate l'elemento dotato dell'energia di ionizzazione primaria più elevata in ognuna delle coppie seguenti: (a) manganese e cobalto; (b) manganese e renio; (c) cromo e zinco; (d) cromo e molibdeno; (e) palladio e platino.

9A.7 Le energie degli orbitali 3*d* sono pressoché identiche tra gli elementi del blocco *d* del periodo 4. A ogni modo, gli orbitali 3*d* degli atomi di zinco hanno energie significativamente inferiori e quelli del gallio ancora più basse. Suggerite una spiegazione per queste differenze.

9A.8 In alcune vecchie tavole periodiche zinco, cadmio e mercurio sono classificati come appartenenti al «gruppo 2B» con i metalli alcalino terrosi appartenenti al «gruppo 2A». (a) Come si giustifica questa classificazione in termini della struttura elettronica? (b) Come si potrebbero spiegare le differenze tra il «gruppo 2B» e il «gruppo 2A»?

9A.9 Spiegate perché la densità del mercurio (13,55 $g \cdot cm^{-3}$) è tanto più elevata di quella del cadmio (8,65 $g \cdot cm^{-3}$), mentre la densità del cadmio supera solo di poco quella dello zinco (7,14 $g \cdot cm^{-3}$).

9A.10 Spiegate perché la densità del vanadio (6,11 $g \cdot cm^{-3}$) è significativamente inferiore a quella del cromo (7,19 $g \cdot cm^{-3}$). Entrambi i metalli cristallizzano nel reticolo cubico a corpo centrato.

9A.11 (a) Descrivete l'andamento relativo alla stabilità degli stati di ossidazione scendendo lungo un gruppo del blocco *d* (per esempio dal cromo al molibdeno e al tungsteno). (b) In quale rapporto sta tale andamento con quello della stabilità degli stati di ossidazione osservabili tra gli elementi del blocco *p*, sempre scendendo lungo un gruppo?

9A.12 Quale ossianione, tra MnO_4^- e ReO_4^-, si prevede sia l'ossidante più forte? Spiegate la vostra scelta.

9A.13 Quale tra gli elementi vanadio, cromo e manganese ha maggiori probabilità di dare origine a un ossido di formula MO_3? Argomentate.

9A.14 Quale tra gli elementi scandio, molibdeno e rame ha maggiori probabilità di dare origine a un cloruro di formula MCl_4? Argomentate.

CAPITOLO **9B**

Alcuni elementi del blocco *d* in rassegna

Quali sono le caratteristiche generali degli elementi del blocco *d*?

Capitolo 9A Andamenti periodici degli elementi del blocco *d*

Quali sono le proprietà di alcuni elementi tipici del blocco *d*?

Capitolo 9B Alcuni elementi del blocco *d* in rassegna

Nonostante la somiglianza delle proprietà fisiche tra gli elementi del blocco *d* (Capitolo 9A), le proprietà chimiche sono invece talmente differenti da rendere impossibile un compendio esauriente. Tuttavia, si può osservare l'andamento sostanziale delle proprietà nell'ambito del blocco considerando quelle di certi elementi rappresentativi, in particolare quelli del primo periodo del blocco.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? I metalli del blocco *d* sono il «cavallo da lavoro» degli elementi della tavola periodica e svolgono un ruolo in tutte le branche della chimica e dell'industria.

Che cosa dobbiamo già sapere? Dobbiamo ricordare gli andamenti generali riportati nel Capitolo 9A.

9B.1 Dallo scandio al nichel

La Tabella 9B.1 riassume le proprietà fisiche degli elementi del blocco *d* del periodo 4 dallo scandio fino al nichel. Si noti la somiglianza dei punti di fusione e di ebollizione ma anche il graduale aumento della densità.

(a) Scandio Lo scandio, Sc, fu isolato per la prima volta nel 1937 ed è un metallo reattivo: reagisce con l'acqua quasi altrettanto vigorosamente del calcio. Trova pochi impieghi e non lo si considera indispensabile alla vita. In acqua il minuscolo ione carico Sc^{3+} è fortemente idratato (a somiglianza di Al^{3+}), e il complesso risultante $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$ è un acido di Brønsted forte quasi quanto l'acido acetico.

È utile sapere che... l'acqua presente all'interno di un complesso si scrive nella forma OH_2 per dare risalto al fatto che essa si lega al metallo per mezzo dell'atomo di ossigeno.

(b) Titanio Il titanio, Ti, metallo forte e leggero, serve là dove tali proprietà sono decisive, dai motori a reazione agli apparecchi ortodontici. Nonostante sia relativamente reattivo, il titanio, diversamente dallo scandio, resiste alla corrosione, perché viene passivato da un velo superficiale di ossido. Le fonti principali di questo metallo sono i minerali *ilmenite,* $FeTiO_3$ e *rutilo,* TiO_2.

Per estrarre il titanio dai minerali sono necessari riducenti molto forti. Il metallo non è stato utilizzato in misura notevole se non nell'ultima parte del ventesimo secolo quando è aumentata la domanda per l'industria aerospaziale. Per

O Le parentesi quadre sono comunemente usate per indicare la presenza di un complesso di un metallo del blocco *d*.

Tabella 9B.1
Le proprietà degli elementi del blocco *d* dallo scandio al nichel

Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica di valenza	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ $g \cdot cm^{-3}$
21	Scandio	Sc	$3d^1 4s^2$	1540	2800	2,99
22	Titanio	Ti	$3d^2 4s^2$	1660	3300	4,55
23	Vanadio	V	$3v^3 4s^2$	1920	3400	6,11
24	Cromo	Cr	$3d^5 4s^1$	1860	2600	7,19
25	Manganese	Mn	$3d^5 4s^2$	1250	2120	7,47
26	Ferro	Fe	$3d^6 4s^2$	1540	2760	7,87
27	Cobalto	Co	$3d^7 4s^2$	1494	2900	8,80
28	Nichel	Ni	$3d^8 4s^2$	1455	2150	8,91

ottenere il metallo dapprima si tratta il minerale con cloro in presenza di coke (carbonio impuro ottenuto scaldando il carbone in assenza di aria), in modo che si formi il cloruro di titanio(IV); questo cloruro volatile viene poi ridotto facendolo passare attraverso il magnesio liquido:

$$TiCl_4(g) + 2\ Mg(l) \xrightarrow{700\ °C} Ti(s) + 2\ MgCl_2(s)$$

Lo stato di ossidazione più comune del metallo è +4, con l'atomo che ha ceduto i due elettroni 4*s* e i due 3*d*. Il composto più importante è l'ossido di titanio(IV), TiO_2, quasi universalmente noto come diossido di titanio. Il composto è un solido bianco brillante (quando è polverizzato finemente), stabile e non tossico, e trova impiego come pigmento bianco nelle vernici e nella carta. Viene usato nelle celle fotovoltaiche per generare corrente elettrica in presenza di irraggiamento solare. Il titanio forma una serie di ossianioni detti *titanati*, che si preparano riscaldando TiO_2 con la quantità stechiometrica dell'ossido o del carbonato dell'altro metallo.

Riflessione Perché la polvere fine dell'ossido di titanio è bianca?

(c) Vanadio Il vanadio, V, è un metallo grigio-argenteo tenero, prodotto riducendone l'ossido o il cloruro. Per esempio, l'ossido di vanadio(V) si riduce con il calcio:

$$V_2O_5(s) + 5\ Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2\ V(s) + 5\ CaO(s)$$

Il vanadio viene usato per produrre acciai duri per i molloni degli autoveicoli e degli autocarri. Poiché non è economico aggiungere metallo puro al ferro, viene utilizzata una **ferrolega** del metallo, una lega con ferro e carbonio, meno costosa da produrre rispetto al metallo puro.

L'ossido di vanadio(V), V_2O_5, noto comunemente come pentossido di vanadio, è il composto più importante di questo metallo. Il solido giallo-arancio serve da catalizzatore di ossidazione nel processo di contatto per la produzione dell'acido solforico (Capitolo 8H). L'ampio campo di colorazioni dei composti del vanadio, compreso il blu dello ione vanadile, VO^{2+} (**Figura 9B.1**), ne ha suggerito l'impiego per gli smalti nell'industria della ceramica.

(d) Cromo Il nome del cromo, Cr, viene dalla parola greca che significa «colore» ed è stato ispirato dai suoi composti molto colorati. Il cromo è un metallo resistente alla corrosione, lucente e brillante. Il metallo si ricava dal minerale *cromite*, $FeCr_2O_4$, per riduzione con carbonio nel forno ad arco elettrico:

$$FeCr_2O_4(s) + 4\ C(s) \xrightarrow{\Delta} Fe(l) + 2\ Cr(l) + 4\ CO(g)$$

Una fonte meno abbondante di cromo è il minerale verde *ocra di cromo* Cr_2O_3, che viene ridotto a metallo con alluminio nel processo alla termite:

$$Cr_2O_3(s) + 2\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\ Cr(l)$$



Figura 9B.1 Molti composti del vanadio formano in acqua soluzioni dai colori molto vividi. Vengono utilizzati anche negli smalti per ceramiche. I colori blu sono dovuti qui allo ione vanadile, VO^{2+}. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

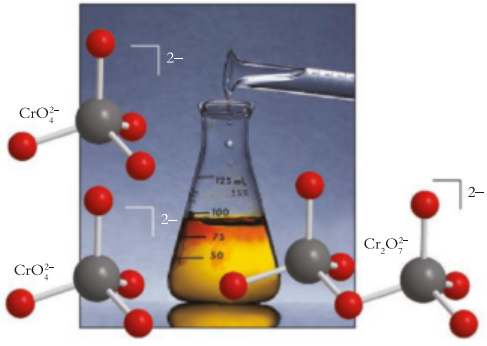


Figura 9B.2 Lo ione cromato, CrO_4^{2-}, è giallo. Aggiungendo un acido alla sua soluzione gli ioni formano il bicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, arancione. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Il cromo metallico è importante in metallurgia, perché serve a rendere inossidabile l'acciaio, nonché per la cromatura (Capitolo 6O). L'ossido di cromo(IV), CrO_2, è un materiale ferromagnetico utilizzato nella ricerca per applicazioni di elettronica basata sullo spin, o spintronica, nella quale l'informazione è registrata sotto forma di orientazione dello spin nucleare.

Il cromato di sodio, Na_2CrO_4, solido giallo, è fonte della maggior parte degli altri composti del cromo, inclusi fungicidi, pigmenti e smalti ceramici. In presenza di acidi lo ione cromato muta nello ione bicromato, arancione, $Cr_2O_7^{2-}$ (Figura 9B.2):

$$2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

In laboratorio le soluzioni acidificate di bicromato, in cui il cromo manifesta numero di ossidazione +6, sono utilizzate come utili ossidanti:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l) \quad E^\circ = +1{,}33\text{V}$$

(e) Manganese Il manganese, Mn, è un metallo grigio simile, per aspetto, al ferro e molto meno resistente del cromo alla corrosione, anche se, esposto all'aria, si ricopre di un sottile strato bruno di ossido. Il metallo in quanto tale è utilizzato di rado, però è diffuso come componente di leghe. Lo zolfo è un impurezza nel ferro: forma FeS che indebolisce il materiale. Il manganese aggiunto al ferro come ferromanganese per fabbricare gli acciai reagisce con lo zolfo formando MnS. Sia FeS sia MnS si raccolgono nelle fessure tra i grani dell'acciaio, ma, mentre FeS fonde a bassa temperatura e facilita l'espansione delle fessure, MnS si comporta altrimenti e la sua inclusione non costituisce un problema. Il manganese aumenta inoltre la durezza, la tenacità e la resistenza all'abrasione del ferro. Un'altra lega utile è il *bronzo al manganese* (39% in massa Zn, 1% Mn, piccole quantità di ferro e di alluminio e il rimanente rame), il quale è assai resistente alla corrosione e adoperato per fabbricare le eliche delle navi. Il manganese viene usato anche in leghe con l'alluminio per aumentare la rigidità delle lattine per bevande, il che permette di fabbricarle con pareti più sottili.

Il manganese si ricava attualmente, con il processo alla termite, dalla *pirolusite*, una forma minerale del diossido di manganese:

$$3\ MnO_2(s) + 4\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} 3\ Mn(l) + 2\ Al_2O_3(s)$$

Il manganese si situa al centro del proprio periodo (gruppo 7) e presenta vari stati di ossidazione, tra i quali il più stabile è +2, anche se nei composti figurano comunemente +4, +7 e, in minor misura, +3. Il suo composto più importante è l'ossido di manganese(IV), MnO_2, detto generalmente diossido di manganese. Si tratta di un composto bruno-nero utilizzato nelle batterie a secco, come decolorante per eliminare la tinta verde del vetro e come materia prima per produrre altri composti di manganese.

In soluzione acida il permanganato di potassio è un forte ossidante, ed è utilizzato per ossidare i composti organici, nonché come blando disinfettante. La

sua utilità è dovuta non solo alla tendenza termodinamica a ossidare altre specie, ma anche all'attitudine ad agire con diversi meccanismi; ciò gli consente di instradarsi in un percorso caratterizzato da bassa energia di attivazione e rapidità.

(f) Ferro Il ferro, Fe, il più usato tra tutti i metalli del blocco *d*, è l'elemento più abbondante sulla Terra e il secondo della crosta (dopo l'alluminio). I suoi minerali principali sono l'*ematite*, Fe_2O_3, e la *magnetite*, Fe_3O_4, usati per produrre l'acciaio. Ampiamente diffuso è il solfuro minerale *pirite*, FeS_2 (vedi Figura 8H.6), che però non è sfruttato in siderurgia per la difficoltà di eliminare lo zolfo.

Prima del 1400 a.C. il ferro era disponibile soprattutto come ghisa, un materiale ricco di carbonio, con alto punto di fusione e fragile. La ghisa, è ancora utilizzata comunemente per oggetti esposti a piccoli shock termici e meccanici, come ringhiere ornamentali o blocchi del motore e della trasmissione. L'acciaio è stato probabilmente preparato per la prima volta scaldando il ferro in un fuoco di carbone ottenendo un minor tenore di carbonio rispetto alla ghisa e, grazie alla sua durezza, forza e resistenza alla corrosione, è la forma più importante attraverso cui il ferro è utilizzato al giorno d'oggi.

La produzione dell'acciaio ha inizio con l'estrazione dai minerali di ferro, in genere trovati sotto forma di ossido Fe_2O_3, che vengono ridotti mediante una serie di reazioni redox e acido-base di Lewis. Una miscela di minerale di ferro, coke e calce (carbonato di calcio) viene introdotta con continuità dalla cima di un altoforno (Figura 9B.3) che raggiunge un'altezza di circa 40 m. Ogni kilogrammo di ferro prodotto richiede circa 1,75 kg di minerale, 0,75 kg di coke e 0,25 kg di calce. Quest'ultima subisce la decomposizione termica a ossido di calcio (calce viva) e diossido di carbonio. L'ossido di calcio, che comprende la base di Lewis O^{2-}, serve a eliminare dal minerale le impurezze acide (ossidi non metallici) e anfotere:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ca(AlO_2)_2(l)$$

$$6\ CaO(s) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Ca_3(PO_4)_2(l)$$

La miscela risultante di prodotti, chiamati *scorie*, è fusa alla temperatura dell'altoforno, e galleggia sul ferro, fuso a sua volta e più denso. Si fa defluire la miscela e viene usata per fabbricare un materiale simil-roccioso destinato all'industria delle costruzioni.

Il ferro fuso trae origine da una serie di reazioni che si svolgono in quattro zone a temperatura diversa lungo l'altezza dell'altoforno (zone A-D). Al fondo,

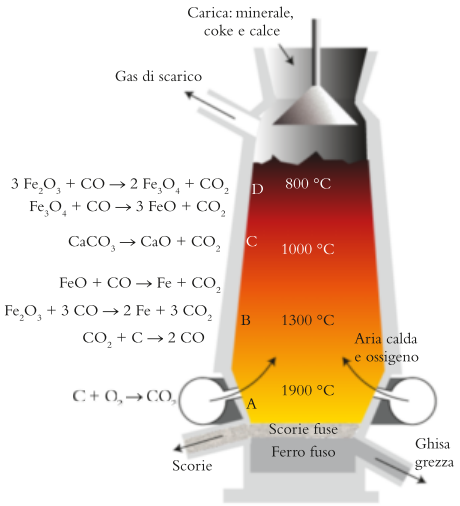


Figura 9B.3 La riduzione dei minerali di ferro ha luogo nell'altoforno, caricato con una miscela di minerale di ferro, coke e calce. Nelle varie zone (da A a D) si svolgono differenti reazioni quando si immette un getto di aria calda. Il minerale, un ossido, si riduce nel metallo a opera del monossido di carbonio prodotto nel forno.

nella zona A, si insuffla nel forno aria preriscaldata sotto pressione, ossidando il coke in modo che riscaldi l'altoforno a 1900 °C e fornisca carbonio in forma di diossido di carbonio. Nella parte più in alto il ferro si riduce, attraverso varie fasi, fino al metallo, il quale fonde e fluisce dalla zona C alla zona A. Il punto di fusione del ferro puro è 1540 °C, ma, se il metallo è mescolato al 4% di carbonio, esso scende fino a 1015 °C. Innalzandosi lungo l'altoforno attraverso la zona B, il diossido di carbonio reagisce con una parte del carbonio aggiunto dall'alto e dà origine a monossido di carbonio. Tale reazione è endotermica e abbassa la temperatura a 1300 °C. Il monossido di carbonio prodotto in questo processo sale verso le zone C e D, dove riduce il ferro con una serie di reazioni, alcune delle quali sono illustrate dalla Figura 9B.3. Il ferro fuso fluisce dal fondo dell'altoforno sotto forma di ghisa grezza.

La ghisa grezza prodotta negli altoforni deve essere sottoposta a ulteriori processi di purificazione per produrre acciaio. Il primo passo consiste nel ridurre il tenore di carbonio e nel rimuovere le restanti impurità. Nel *processo basico all'ossigeno,* ossigeno e calce in polvere sono introdotti nel metallo fuso. In un secondo passaggio vengono prodotti i diversi acciai aggiungendo metalli appropriati, spesso come *ferrolega* (miscele di metallo con il ferro come il ferrovanadio, lega di ferro e vanadio), al ferro fuso. L'acciaio risultante è una lega contenente una quantità minore o uguale al 2% di carbonio. Più è alto il tenore di carbonio più l'acciaio è duro e fragile. L'acciaio a basso contenuto di carbonio (sotto lo 0,15 %) è così soffice e duttile da venir utilizzato per produrre fili; d'altra parte l'acciaio ad alto tenore di carbonio (tra lo 0,61 % e l'1,5%) è abbastanza duro da permettere la produzione di coltelli e punte di trapano. Gli acciai inossidabili sono molto resistenti alla corrosione; contengono di norma il 15% in massa di cromo (Tabella 9B.2).

Il ferro è piuttosto reattivo e si corrode in presenza di aria umida. Non reagisce con acidi ossidanti come HNO_3, poiché si forma un film protettivo, mentre con quelli non ossidanti reagisce sviluppando idrogeno e formando i sali di ferro(II). Il colore di questi ultimi varia dal giallo pallido al verde cupo. I sali di ferro(II) si ossidano con facilità a sali di ferro(III), ossidazione che avviene lentamente in soluzione acida, ma è veloce in ambiente basico, dove precipita l'idrossido di ferro (III) insolubile, $Fe(OH)_3$.

Sebbene gli ioni $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ presentino una colorazione violetto-pallida, e gli ioni Fe^{3+} conferiscano all'ametista il colore violetto, il colore delle soluzioni acquose dei sali di ferro(III) è dominato dalla base coniugata a $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, lo ione giallo $[FeOH(OH_2)_5]^{2+}$:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + [FeOH(OH_2)_5]^{2+}(aq)$$

Al pari di altri elementi del blocco *d*, come il nichel, il ferro può formare composti nei quali presenta numero di ossidazione zero. Per esempio, riscaldando il ferro in atmosfera di ossido di carbonio si forma il *ferropentacarbonile*, $Fe(CO)_5$, liquido molecolare giallo che bolle a 103 °C.

Tabella 9B.2

Composizione di vari acciai

Elemento mescolato con il ferro	Quantità tipica (%)	Effetto
Manganese	0,5–1,0	aumenta la resistenza e la durezza, ma abbassa la duttilità
	13	aumenta la resistenza all'usura
Nichel	< 5	aumenta la resistenza, particolarmente all'urto
	> 5	aumenta la resistenza alla corrosione (inossidabilità) e la durezza
Cromo	variabile	aumenta la durezza e la resistenza all'usura
	> 12	aumenta la resistenza alla corrosione (inossidabilità)
Vanadio	variabile	aumenta la durezza
Tungsteno	< 20	aumenta la durezza, specie alle alte temperature

Il corpo di un uomo adulto contiene da 3 a 4 g di ferro, per la maggior parte sotto forma di emoglobina. Ne perde circa 1 mg al giorno (con il sudore, con le feci e con i peli o i capelli), mentre le donne ne perdono circa 20 mg a ogni ciclo mestruale, perciò è necessario assumere quotidianamente ferro per mantenere l'equilibrio.

Riflessione Quali sono le fonti principali di ferro nella dieta?

(g) Cobalto I minerali di cobalto, Co, si trovano sovente associati al solfuro di rame(II). Il cobalto è un metallo grigio-argenteo utilizzato principalmente in lega con il ferro. L'*acciaio alnico* (una lega di ferro, nichel, cobalto e alluminio) è impiegato per fabbricare i magneti permanenti, come quelli degli altoparlanti. Gli acciai al cobalto sono abbastanza duri da essere utilizzabili per fabbricare ferri chirurgici, punte per trapani e per torni. Il colore dei vetri al cobalto è dovuto a un pigmento blu che si forma riscaldando l'ossido di cobalto(II) con la silice e l'allumina.

Il colore giallognolo dei cupronichel viene rimosso aggiungendo piccole quantità di cobalto.

(h) Nichel Anche il nichel, Ni, si usa nelle leghe. Il nichel è un metallo bianco-argenteo, duro, usato principalmente per produrre acciaio inossidabile e per allegarlo con il rame nei *cupronichel*, leghe adoperate per coniare monete (le quali sono costituite per circa il 25% di Ni e per il rimanente di Cu). Il nichel è impiegato anche nelle batterie al nichel cadmio (NiCad) e come catalizzatore, in particolare per addizionare l'idrogeno ai composti organici, per esempio per idrogenare gli oli vegetali (Capitolo 11B).



Figura 9B.4 La miniera di Sudbury, Ontario, fornisce la maggior parte di nichel usata nel mondo occidentale. (© NHPA/SuperStock.)

Circa il 70% delle scorte del mondo occidentale proviene dai minerali a base di solfuri di ferro e di nichel che furono sollevati in superficie quasi 2 milioni di anni fa dal violento urto di un immenso meteorite a Sudbury, nell'Ontario (Figura 9B.4). Il minerale viene dapprima *arrostito* (riscaldato all'aria) per ottenerne l'ossido di nichel(II), che viene ridotto al metallo per via elettrolitica, o mediante reazione con idrogeno, nel primo stadio del *processo Mond*:

$$NiO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Ni(s) + H_2O(g)$$

Il nichel impuro viene raffinato esponendolo dapprima all'ossido di carbonio, con il quale fornisce il nicheltetracarbonile, $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Questo prodotto è un liquido volatile e velenoso che bolle a 43 °C e, grazie a questa caratteristica, viene separato dalle impurezze. Il nichel metallico è poi ottenuto riscaldando a circa 200 °C il nicheltetracarbonile, che si decompone.

Lo stato di ossidazione più comune del nichel è +2, e la colorazione verde delle soluzioni dei sali di nichel è dovuto alla presenza degli ioni $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

Autoesame 9B.1A Quale ossido tra Fe_2O_3 e Fe_3O_4 vi aspettate sia più acido in acqua? Spiegate perché.

[*Risposta*: Fe_2O_3, perché Fe ha un numero di ossidazione più alto nel composto]

Autoesame 9B.1B (a) La formazione del nicheltetracarbonile è una reazione acido-base di Lewis o redox? (b) Se è una reazione acido-base di Lewis identificate l'acido e la base. Se è una redox identificate l'agente ossidante e il riducente.

Gli elementi che costituiscono il periodo 4 del blocco *d*, dal titanio al nichel, sono ottenuti per via chimica dai rispettivi minerali, e la facilità del processo riduttivo aumenta muovendo verso destra lungo la tavola periodica. I loro impieghi industriali sono numerosi, soprattutto per fabbricare leghe.

Tabella 9B.3
Le proprietà degli elementi dei gruppi 11 e 12

Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica di valenza	Punto di fusione/°C	Punto di ebollizione/°C	Densità/ g·cm^{-3}
29	Rame	Cu	$3d^{10}4s^1$	1083	2567	8,93
47	Argento	Ag	$4d^{10}5s^1$	962	2212	10,50
79	Oro	Au	$5d^{10}6s^1$	1064	2807	19,28
30	Zinco	Zn	$3d^{10}4s^2$	420	907	7,14
48	Cadmio	Cd	$4d^{10}5s^2$	321	765	8,65
80	Mercurio	Hg	$5d^{10}6s^2$	−39	357	13,55

9B.2 I gruppi 11 e 12

Gli elementi prossimi al margine destro del blocco *d* possiedono orbitali *d* completi. Il gruppo 11 comprende i **metalli da conio**, rame, argento e oro, i quali presentano la configurazione elettronica di valenza $(n-1)d^{10}ns^1$ (Tabella 9B.3). Il gruppo 12 comprende zinco, cadmio e mercurio, con configurazione di valenza $(n-1)d^{10}ns^2$. La poca reattività dei metalli da conio è dovuta in parte allo scarso potere schermante degli elettroni *d*, dal quale deriva lo stretto controllo che il nucleo è in grado di esercitare sugli elettroni esterni. Tale effetto è esaltato nel periodo 6 grazie alla contrazione lantanidica, che contribuisce a spiegare l'inerzia dell'oro.



Figura 9B.5 Tre importanti minerali del rame (da sinistra verso destra): calcopirite, $CuFeS_2$; malachite, $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$, e calcocite, Cu_2S. (© 1984 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

(a) Rame Il rame, Cu, è così poco reattivo da essere presente in natura anche allo stato «nativo», ma la maggior parte è ricavata dai solfuri, in particolare dal minerale *calcopirite*, $CuFeS_2$ (Figura 9B.5).

I processi che consentono di estrarre i metalli dai propri minerali sono generalmente classificati in **pirometallurgici**, se richiedono l'impiego di alte temperature (Figura 9B.6), o in **idrometallurgici**, se si basano sull'impiego di soluzioni acquose. Il rame si presta a essere estratto con entrambi i metodi.

Il rame impuro proveniente dall'uno o dall'altro processo viene raffinato elettroliticamente: si forma agli anodi e si deposita sui catodi di rame puro. Altri metalli possono essere presenti nel rame impuro e quelli con un potenziale fortemente positivo si riducono anch'essi. I metalli rari, in special modo platino, argento e oro, ricavati dai fanghi anodici vengono venduti permettendo di recuperare buona parte del costo dell'elettricità usata per l'elettrolisi.

Le leghe di rame, quali bronzo e ottone, più dure e più resistenti alla corrosione del rame stesso, sono materiali da costruzione importanti. Il rame si corrode se esposto all'aria umida in presenza di ossigeno e diossido di carbonio:

$$2\,Cu(s) + H_2O(l) + O_2(g) + CO_2(l) \xrightarrow{\Delta} Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$

Il prodotto, verde pallido, si chiama *carbonato basico di rame*, ed è responsabile della patina verde che ricopre gli oggetti di rame e di bronzo (Figura 9B.7). Essa aderisce alla superficie, protegge il metallo e ha perfino un aspetto gradevole.



Figura 9B.6 In questa raffineria industriale il rame fuso impuro prodotto per fusione viene versato negli stampi. Successivamente sarà purificato per elettrolisi. (Joel Sartore/National Geographic Creative.)

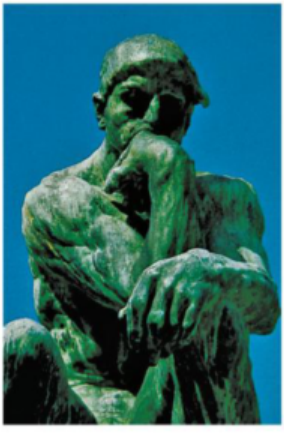


Figura 9B.7 All'aria il rame si corrode formando una piacevole patina verde pallido di carbonato basico di rame. La patina, o incrostazione, passiva la superficie, proteggendola dall'ulteriore corrosione. (© Boltin Picture Library/ Bridgeman Images.)

Come tutti i metalli da conio, il rame forma composti a numero di ossidazione +1, però in acqua i sali di rame(I) dismutano in rame metallico e ioni rame(II). Quest'ultimo si presenta in acqua sotto forma di ioni $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ di colore azzurro pallido.

Il rame è indispensabile per il metabolismo animale. Nei mammiferi gli enzimi a base di rame sono necessari a mantenere in salute i tessuti nervoso e connettivo. In alcuni animali, quali il polpo e certi artropodi, il rame trasporta l'ossigeno attraverso il sangue, ruolo che nei mammiferi è svolto dal ferro. Perciò il sangue di questi animali appare verde anziché rosso.

(b) Argento L'argento, Ag, si può rinvenire in natura allo stato nativo ma la maggior parte è ricavata come sottoprodotto della raffinazione del rame e del piombo, mentre una quantità considerevole una volta veniva riciclata dall'industria fotografica. L'argento manifesta potenziale standard positivo, per cui non riduce $H^+(aq)$ a idrogeno. Reagisce facilmente con lo zolfo e i suoi composti, producendo la nota patina nerastra dell'argenteria.

In soluzione acquosa l'argento(I) non dismuta e nella maggior parte dei suoi composti presenta numero di ossidazione +1. A parte il nitrato d'argento, $AgNO_3$, e il fluoruro d'argento, i suoi sali sono generalmente ben poco solubili in acqua. Il nitrato d'argento è il composto più importante dell'argento ed è usato come materia prima per la fabbricazione dei suoi alogenuri.

(c) Oro Il metallo nobile oro, Au, è talmente inerte da trovarsi in natura allo stato nativo. L'oro puro è classificato come oro a 24 carati. Si lega con l'argento e con il rame, che differiscono dall'oro per durezza e per colorazione; le leghe sono classificate in base al tenore in oro (**Figura 9B.8**). Per esempio, l'oro a 10 e a 14 carati contengono rispettivamente 10/24 e 14/24 di massa in oro. L'oro è un metallo eccezionalmente malleabile, infatti da un solo grammo è possibile ricavare una lamina di circa 1 m^2; inoltre lo si può tirare in fili, ricavando, sempre da 1 g, un filo lungo più di 2 km.

L'oro è troppo nobile per reagire anche con gli ossidanti più energici come l'acido nitrico. Tutte e due le coppie redox dell'oro,

$$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}69\,V$$
$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}40\,V$$

si situano al di sopra di H^+/H_2 e di $NO_3^-, H^+/NO, H_2O$:

$$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +0{,}96\,V$$

L'oro reagisce tuttavia con l'*acqua regia*, miscela degli acidi nitrico e solforico, dando luogo allo ione complesso $[AuCl_4]^-$:

$$Au(s) + 6\,H^+(aq) + 3\,NO_3^-(aq) + 4\,Cl^-(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^-(aq) + 3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

La reazione procede, pur essendo molto sfavorevole la costante di equilibrio relativa alla formazione di Au^{3+} da Au, perché gli ioni Au^{3+} vengono immediatamente complessati dagli ioni Cl^- e sottratti, pertanto, all'equilibrio. In un processo ampiamente applicato alla raffinazione del metallo, l'oro reagisce anche con il cianuro di sodio in soluzione acquosa aerata, formando lo ione complesso $[Au(CN)_2]^-$:

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](aq) + 4\,NaOH(aq)$$



Figura 9B.8 Il colore dell'oro commerciale dipende dalla composizione. Da sinistra verso destra: oro a 8 carati, a 14 carati, oro bianco, oro a 18 e a 24 carati. L'oro bianco è costituito da 6 parti di oro e 18 di argento, in massa. (Field Museum of Natural History, Chicago / Getty Images.)

(d) Zinco Lo zinco, Zn, si trova principalmente come solfuro, ZnS, nella *sfalerite*, spesso associato a minerali di piombo. Il metallo è estratto per arrostimento e scorificazione con coke:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(l) + CO(g)$$

Lo zinco è adoperato principalmente per galvanizzare il ferro (Capitolo 6N). Come il rame risulta protetto da una dura pellicola di carbonato basico, $Zn_2(OH)_2CO_3$, che si forma al contatto con l'aria.

Zinco e cadmio sono entrambi metalli reattivi argentati e sono simili tra loro, mentre differiscono nettamente dal mercurio. Lo zinco è anfotero (come il suo vicino alluminio). Reagisce con gli acidi formando ioni Zn^{2+} e con gli alcali formando ioni zincato, $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$$

I recipienti galvanizzati non vanno perciò adoperati per trasportare soluzioni alcaline. Quanto al cadmio, situato più in basso lungo il gruppo e di carattere più accentuatamente metallico, dà un ossido più basico.

(e) Cadmio Come lo zinco, il cadmio, Cd, possiede numero di ossidazione +2 in tutti i suoi composti. Ciò nonostante l'effetto biologico dei due metalli è molto diverso. Lo zinco è un elemento indispensabile alla salute dell'uomo; è presente in numerosi enzimi e svolge un ruolo nell'espressione del DNA e nella crescita. Risulta tossico solo in quantità molto alte. Il cadmio, invece, è un veleno mortale che sconvolge il metabolismo sostituendo altri metalli indispensabili all'organismo, quali zinco e calcio; ciò porta all'indebolimento delle ossa e a disturbi polmonari e renali.

(f) Mercurio Il mercurio, Hg, ricorre in natura principalmente come HgS nella forma del minerale *cinabro*, dal quale si ottiene per arrostimento all'aria:

$$HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Hg(g) + SO_2(g)$$

Il metallo, volatile, si raccoglie per distillazione e condensazione. Il mercurio è l'unico elemento metallico liquido a temperatura normale (gallio e cesio fondono solo nelle giornate calde), e presenta un campo di esistenza dello stato liquido piuttosto ampio, dal punto di fusione −39 °C al punto di ebollizione 357 °C; questo lo rende idoneo all'impiego nei termometri, negli interruttori elettrici silenziosi e nelle pompe ad alto vuoto.

Dato che nella serie elettrochimica il mercurio si situa al di sopra dell'idrogeno, gli ioni H^+ non lo ossidano; il mercurio reagisce però con l'acido nitrico:

$$3\ Hg(l) + 8\ H^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\ Hg^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$$

In quasi tutti i suoi composti il mercurio ha numero di ossidazione +1 e +2. Nel primo caso si tratta di composti piuttosto inconsueti, perché il catione mercurio(I) è legato in via covalente con un suo simile dando lo ione biatomico $(Hg—Hg)^{2+}$, che si scrive Hg_2^{2+}.

I composti contenenti mercurio, specialmente quelli organici, sono fortemente velenosi. Il vapore di mercurio è un veleno insidioso, in quanto i suoi effetti sono cumulativi; l'esposizione frequente a bassi livelli del vapore può causarne l'accumulo nell'organismo, con conseguenti danni alle funzioni neurologiche, perdita dell'udito e altri disturbi.

Autoesame 9B.2A In base all'energia libera standard di formazione calcolate $\Delta G°$ a 298 K per la reazione:
$CuS(s) + O_2(g) \rightarrow Cu(s) + SO_2(g)$. ($\Delta G_f°(CuS, s) = -49{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$.)
[*Risposta*: $\Delta G° = -251{,}2\ kJ$]

Autoesame 9B.2B Calcolate $E_{cell}°$ di una cella alimentata dalla reazione del mercurio metallico e dell'acido nitrico per formare mercurio(I) e NO gassoso.

I metalli dei gruppi 11 e 12 sono ricavati con facilità dai loro composti per riduzione e presentano scarsa reattività a causa del fatto che gli elettroni *d* schermano poco la carica nucleare. Il rame è estratto dai minerali per via pirometallurgica o idrometallurgica.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete incontrato alcuni degli impieghi principali degli elementi del blocco *d* del periodo 4 e avete visto in che modo questi elementi vengono prodotti commercialmente. Inoltre, avete fatto la conoscenza di alcune delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi del blocco *d* e avete imparato come e perché tali proprietà variano lungo la tavola periodica.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Scrivere le equazioni bilanciate delle principali reazioni che si utilizzano per produrre gli elementi della prima riga (periodo 4) del blocco *d* e dei gruppi 11 e 12.
- ☐ **2.** Descrivere i nomi, le proprietà e le reazioni di alcuni dei principali composti degli elementi della prima riga del blocco *d*.
- ☐ **3.** Descrivere il funzionamento di un altoforno e spiegare come viene prodotto l'acciaio.

CAPITOLO 9B Esercizi

9B.1 Prevedete i prodotti principali di ognuna delle reazioni sotto indicate e poi bilanciate le equazioni:

(a) $TiCl_4(s) + Mg(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CoCO_3(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $V_2O_5(s) + Ca(l) \xrightarrow{\Delta}$

9B.2 Prevedete i prodotti principali di ognuna delle reazioni sotto indicate e poi bilanciate le equazioni:

(a) $FeCr_2O_4(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CrO_4^{2-}(s) + H_3O^+(aq) \longrightarrow$
(c) $MnO_2(s) + Al(s) \xrightarrow{\Delta}$

9B.3 Indicate il nome sistematico e la formula chimica del principale componente (a) del rutilo; (b) dell'ematite; (c) della pirolusite; (d) della cromite.

9B.4 Indicate il nome sistematico e la formula chimica del principale componente (a) della pirite; (b) della calcopirite; (c) del carbonato di rame basico; (d) del cinabro.

9B.5 Qual è il numero di ossidazione di: (a) Ti in $BaTiO_3$; (b) Zn in $Zn_2(OH)_2CO_3$?

9B.6 Qual è il numero di ossidazione di: (a) V in VO^{2+}; (b) Zn in $[Zn(OH)_4]^{2-}$?

9B.7 (a) Quale riducente si adopera per estrarre il ferro dai suoi minerali? (b) Scrivete le equazioni relative alla produzione del ferro in altoforno. (c) Qual è l'impurezza principale del prodotto dell'altoforno?

9B.8 (a) Perché si aggiunge la calce nell'altoforno? (b) Formulate le equazioni chimiche che spiegano le reazioni della calce nell'altoforno.

9B.9 Formulate l'equazione chimica che descrive ciascuno dei processi che seguono: (a) V_2O_5 solido reagisce con un acido formando lo ione VO^{2+}; (b) V_2O_5 solido reagisce con una base formando lo ione VO_4^{3-}.

9B.10 Scrivete l'equazione chimica che descrive ciascuno dei processi seguenti: (a) produzione del cromo con il processo alla termite; (b) corrosione del rame metallico con diossido di carbonio all'aria; (c) purificazione del nichel con l'impiego del monossido di carbonio.

9B.11 Considerando le configurazioni elettroniche, spiegate perché l'argento e l'oro sono meno reattivi del rame.

9B.12 Considerando le configurazioni elettroniche, suggerite la ragione per la quale si prepara facilmente Fe(III) da Fe(II), mentre la trasformazione di nichel(II) e di cobalto(II) rispettivamente in nichel(III) e in cobalto(III) è molto più ardua.

9B.13 In base ai dati dell'Appendice 2B stabilite se, nelle condizioni standard, una soluzione acida di bicromato di potassio può ossidare (a) ioni bromuro a bromo e (b) ioni argento(I) a ioni argento(II).

9B.14 In base ai dati dell'Appendice 2B stabilite se, nelle condizioni standard, una soluzione acida di permanganato di potassio può ossidare (a) ioni cloruro a cloro e (b) mercurio metallico a ioni mercurio(I).

9B.15 (a) Spiegate perché la dissoluzione di un sale di cromo(III) produce una soluzione acida. (b) Spiegate perché l'aggiunta lenta di ioni ossidrile a una soluzione contenente ioni cromo(III) produce dapprima un precipitato gelatinoso che, continuando ad aggiungere gli ioni OH^-, si scioglie. Formulate le equazioni chimiche che illustrano il comportamento degli ioni cromo(III).

9B.16 Alcune proprietà atomiche del manganese differiscono marcatamente da quelle dei suoi vicini. Per esempio, a pressione costante sono necessari 400 kJ (2 sf) per atomizzare 1,0 mol di Cr(s), 420 kJ per atomizzare 1,0 mol di Fe(s) ma solo 280 kJ per atomizzare 1,0 moli di Mn(s). Utilizzando le configurazioni elettroniche degli atomi nello stato gassoso, spiegate perché l'entalpia di atomizzazione del manganese è più bassa.

CAPITOLO **9C**

I composti di coordinazione

Quali sono le caratteristiche principali degli elementi del blocco *d*?

Come i ligandi modificano le proprietà dei complessi?

Capitolo 9C I composti di coordinazione → **Capitolo 9D** La struttura elettronica dei complessi dei metalli del blocco *d*

Molti degli elementi del blocco *d* danno origine con l'acqua a soluzioni dal colore caratteristico. Per fare un esempio, pur essendo il cloruro di rame(II) bruno e il bromuro nero, le loro soluzioni acquose sono entrambe azzurro pallido. Questa colorazione è dovuta agli ioni rame(II) idrati, $Cu(OH_2)_6^{2+}$, che si formano durante la dissoluzione. Come lascia intuire la formula, questi ioni idrati hanno una composizione specifica. Possono essere considerati il risultato di una reazione che vede agire le molecole dell'acqua da basi di Lewis (donatori di coppie elettroniche, Capitolo 6A) e gli ioni Cu^{2+} da acidi di Lewis (accettori di coppie elettroniche). Questo genere di reazione acido-base di Lewis è tipico di numerosi cationi degli elementi del blocco *d*. Gli elementi del gruppo principale si comportano in modo simile ma gli elementi del blocco *d* presentano questa proprietà in modo esteso e caratteristico.

Lo ione idrato $Cu(OH_2)_6^{2+}$ è un esempio di **complesso**, specie costituita da un atomo o ione metallico centrale al quale sono congiunti molecole o ioni da legami covalenti coordinati. La formula chimica di uno ione complesso (non di un complesso neutro) è comunemente compresa tra parentesi quadre, quindi questo ione si indica con $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$. Un **composto di coordinazione** è una specie elettricamente neutra della quale fa parte almeno uno ione complesso. Nell'uso comune i termini *composto di coordinazione* (il composto neutro) e *complesso* (uno o più tra gli ioni o le specie neutre presenti nel composto) sono adoperati in modo intercambiabile. Tra i composti di coordinazione si annoverano complessi il cui atomo metallico centrale è neutro, come $Ni(CO)_4$, e composti ionici, come $K_4[Fe(CN)_6]$.

Molta ricerca è dedicata alla struttura, alle proprietà e agli impieghi dei complessi formati da ioni dei metalli del blocco *d* (in funzione di acidi di Lewis) e da varie basi di Lewis, anche perché molti prendono parte a reazioni biologiche. L'emoglobina e la vitamina B_{12}, per esempio, sono complessi, la prima del ferro, la seconda del cobalto (Scheda 9C.1). I complessi dei metalli del blocco *d* appaiono spesso dotati di colori brillanti e hanno carattere magnetico, per cui sono utili in analisi, per sciogliere ioni, per l'elettrodeposizione di metalli e nella catalisi. Costituiscono anche oggetto di ricerca nei campi della conversione dell'energia solare, della fissazione dell'azoto atmosferico e della chimica farmaceutica.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Una delle proprietà più interessanti degli elementi del blocco *d* è la loro capacità di formare composti di coordinazione, comunemente usati in chimica, medicina e nell'industria.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo utilizza i concetti di configurazione elettronica (Capitoli 1E e 9A) e la classificazione delle specie come acidi o basi di Lewis (Capitolo 6A).

La formazione dei legami covalenti di coordinazione è descritta nei Capitoli 2C e 6A.

SCHEDA 9C.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza?

Perché dobbiamo mangiare i metalli del blocco *d*? • Alcuni enzimi di fondamentale importanza nelle nostre cellule sono *metalloproteine*, molecole organiche molto grandi, composte da lunghe catene di amminoacidi, che contengono anche un atomo metallico. I biochimici studiano molto queste metalloproteine perché controllano i processi vitali e ci proteggono contro le malattie. I complessi dei metalli del gruppo *d* nelle metalloproteine catalizzano reazioni redox, formano componenti delle membrane, dei muscoli della pelle e delle ossa, catalizzano reazioni acido-base e controllano il flusso di energia e ossigeno.

L'emoglobina e la mioglobina, nelle quali uno ione di ferro (II) sta al centro del gruppo eme, sono le metalloproteine più conosciute. Esse servono a trasportare e immagazzinare l'ossigeno nei mammiferi. I punti di attacco dei ligandi all'atomo centrale di Fe sono i quattro atomi di azoto presenti nei gruppi amminici dell'eme planare. Un atomo di azoto sull'amminoacido istidina (vedi Tabella 11E.3)

(*segue*)

SCHEDA 9C.1 (*continua*)

funge da quinto punto di connessione al Fe, si forma così una configurazione a piramide a base quadrata modificata. La molecola di ossigeno agisce da ligando addizionale attaccandosi direttamente all'atomo di Fe e formando una struttura ottaedrica modificata (Figura 1).

Il cobalto è un metallo del blocco *d* necessario a prevenire l'anemia perniciosa e alcuni tipi di malattie mentali. Esso è parte essenziale di un coenzima necessario all'attività della vitamina B_{12} (anche chiamata cobalammina) e conferisce alla vitamina un colore rosso. L'atomo di cobalto si trova in un complesso ottaedrico in cui cinque dei sei ligandi sono uniti attraverso un atomo di azoto dei gruppi amminici mentre l'altro ligando lega un gruppo $—CH_2$. La cobalammina è una biomolecola conosciuta per avere un legame metallo-carbonio. La facilità con cui questo legame si rompe e la capacità del cobalto di cambiare da un numero di ossidazione a un altro sono responsabili dell'importanza della cobalammina come catalizzatore biologico (Figura 2).

Gli enzimi contenenti zinco hanno diversi ruoli nel metabolismo, compresa l'espressione dei nostri geni, la digestione del cibo, l'accumulo dell'insulina e la costruzione del collagene. In effetti, lo zinco ha così tante funzioni nel nostro sistema da essere chiamato «ormone master».

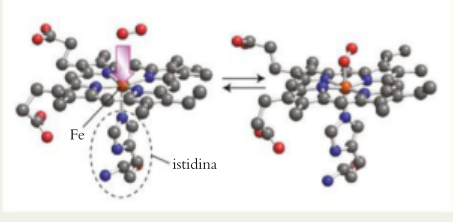


Figura 1 L'ossigeno molecolare viene trasportato attraverso il sangue legandosi all'atomo di ferro (II) del gruppo eme delle molecole di emoglobina; viene anche immagazzinato nel gruppo eme della mioglobina. L'atomo di ferro (II) si trova al centro del complesso a forma di piramide a base quadrata formato dagli atomi di azoto.

Animazione 9C.1

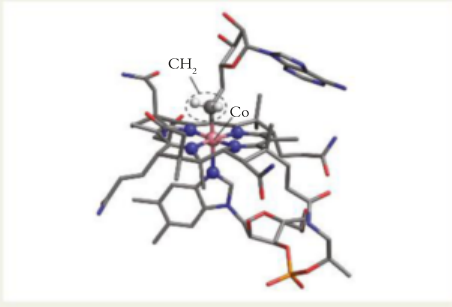


Figura 2 Nella cobalammina, vitamina B_{12}, uno dei sei ligandi che forma la struttura ottaedrica attorno all'atomo cobalto è una molecola organica che si lega attraverso un legame tra un carbonio e un metallo. Il legame è debole e si rompe facilmente.

La sua concentrazione nei nostri corpi è equivalente a quella del ferro.

Anche altri metalli del blocco *d* sono fondamentali per la salute. Per esempio, il cromo(III) ha un ruolo nella regolazione del metabolismo del glucosio e il rame(II) è un nutriente essenziale per le cellule sane. A ogni modo, è importante notare che sono necessarie solo tracce dei metalli del blocco *d* per la nutrizione umana; in grandi quantità essi possono essere tossici.

Esercizio correlato 9.25

Ulteriori letture

J. J. R. Fraústo da Silva e R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* (Oxford: Oxford University Press, 1991). "Biological inorganic chemistry," Capitolo 26 in M. Weller, T. Overton, J. Rourke, e F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 7ª edizione (Oxford: Oxford University Press, 2014). "Metalloproteins," *Nature*, vol. 460, no. 7257, pp. 813–862, 2009; consultabile in http://www.nature.com/nature/supplements/insights/metalloproteins/

9C.1 I complessi di coordinazione

Le basi di Lewis legate all'atomo o allo ione metallico centrale di un complesso con metalli del blocco *d* vanno sotto il nome di **ligandi**, e possono essere ioni o molecole. Un esempio di ligando ionico è lo ione cianuro. Nello ione esacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, gli ioni CN^- mettono a disposizione le coppie elettroniche che formano i legami con l'acido di Lewis Fe^{2+}. Nel complesso neutro $Ni(CO)_4$ l'atomo di Ni agisce da acido di Lewis e i ligandi sono le molecole CO, che si comportano come basi di Lewis.

Ciascun ligando di un complesso possiede almeno una coppia solitaria di elettroni con la quale si legano all'atomo o allo ione centrale mediante un legame covalente coordinato. Per descrivere la formazione di un complesso simile si dice che i ligandi si **coordinano** con il metallo. Nella formula chimica del complesso di coordinazione si rappresentano i ligandi collegati direttamente con lo ione centrale all'interno di parentesi quadre contenenti anche lo ione stesso (fanno eccezione i complessi neutri). Questi ligandi individuano la **sfera di coordinazione** dello ione centrale. Il numero dei siti nei quali

i ligandi si congiungono con l'atomo metallico centrale è detto **numero di coordinazione** del complesso (Figura 9C.1). In $Ni(CO)_4$ il numero di coordinazione è 4, in $[Fe(CN)_6]^{4-}$ è 6.

Essendo una base di Lewis, l'acqua forma complessi con la maggior parte degli ioni del blocco *d* che scioglie. Dunque le soluzioni in acqua degli ioni dei metalli del blocco *d* sono di solito soluzioni dei loro complessi con H_2O: $Fe^{2+}(aq)$, per esempio, è rappresentato più accuratamente con $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. Molti complessi sono preparati semplicemente mescolando le soluzioni acquose dello ione *d* desiderato con la base di Lewis appropriata (Figura 9C.2); per fare un esempio,

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 6\ H_2O(l)$$

Questo è un esempio di **reazione di sostituzione** nella quale una base di Lewis prende il posto di un'altra. Qui gli ioni CN^- hanno allontanato le molecole di H_2O dalla sfera di coordinazione del complesso $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, assumendone posto e ruolo. La sostituzione è meno completa quando vengono aggiunti alla soluzione di Fe(II) alcuni ioni, come Cl^-:

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow [FeCl(OH_2)_5]^{+}(aq) + H_2O(l)$$

Poiché il colore di un complesso di metallo del blocco *d* dipende dall'identità dei ligandi oltre che da quella del metallo, spesso la sostituzione si accompagna a radicali mutamenti di colore (Figura 9C.3). Queste reazioni avvengono spesso in modo rapido perché molti composti di coordinazione sono labili (cioè hanno un tempo di vita corto). Un complesso di coordinazione labile in soluzione acquosa, come $[Cu(OH_2)_6]^{2+}(aq)$, scambia rapidamente le molecole di acqua che agiscono come ligandi con quelle dell'acqua solvente. Durante questo processo si forma una piccola quantità di complesso coordinato a soli cinque ligandi:

$$[Cu(OH_2)_6]^{2+}(aq) \underset{\text{veloce}}{\overset{\text{veloce}}{\rightleftharpoons}} [Cu(OH_2)_5]^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Il complesso pentacoordinato reagisce velocemente con qualsiasi base di Lewis presente. L'equilibrio per la formazione del complesso è descrivibile tramite la sua costante di formazione K_f (Capitolo 6I). Per esempio, la formazione di $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$, tramite la reazione tra $[Cu(OH_2)_6]^{2+}(aq)$ e NH_3 (aq) è

$$\overbrace{[Cu(OH_2)_6]^{2+}(aq)}^{\text{azzurro}} + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons \overbrace{[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)}^{\text{blu scuro}} + 6\ H_2O(l)$$

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)}{[[Cu(OH_2)_6]^{2+}][NH_3]^4}$$

con $K_f = 1{,}2 \times 10^{13}$ a 25 °C.

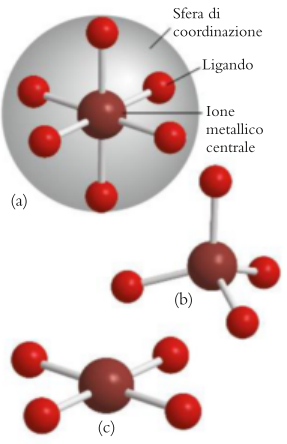


Figura 9C.1 (a) Quasi tutti i complessi esacoordinati sono ottaedrici. I complessi tetracoordinati sono (b) tetraedrici, oppure (c) quadrati planari.

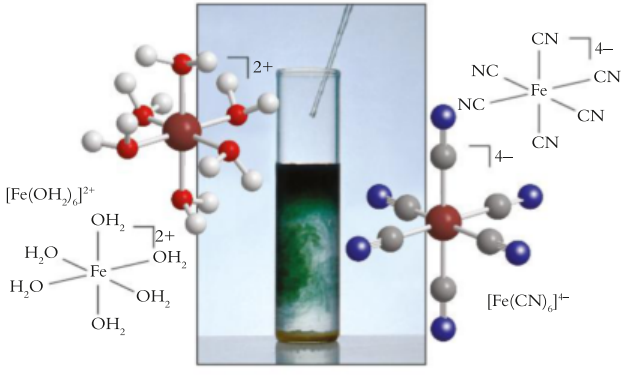


Figura 9C.2 Aggiungendo cianuro di potassio alla soluzione di solfato di ferro(II), gli ioni cianuro rimpiazzano i ligandi H_2O del complesso $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ dando origine a un nuovo complesso, lo ione esacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (a destra). Il colore blu è dovuto al composto polimerico detto *blu di Prussia*, che si forma dallo ione esacianoferrato. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

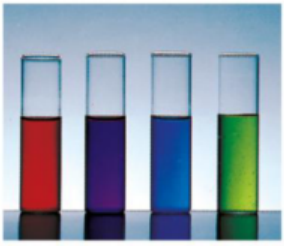


Figura 9C.3 Alcuni dei composti fortemente colorati che derivano dalla formazione dei complessi. Da sinistra verso destra: soluzioni acquose di $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Co(SCN)_4(OH)_2]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]^{2+}$ e $[CuBr_4]^{2-}$. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

Il valore così elevato di K_f indica che il legame Cu—N in $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ è molto più forte del legame Cu—O in $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$. Le costanti di formazione per altri complessi in soluzione acquosa sono riportate nella Tabella 6I.2.

Il nome dei complessi di coordinazione può essere terribilmente lungo, perché occorre specificare identità e numero di ciascun tipo di ligando. Nella maggior parte dei casi i chimici evitano l'inconveniente, servendosi della formula anziché del nome. È assai più facile, per esempio, riferirsi a $[FeCl(H_2O)_5]^+$ che non allo ione pentaquocloroferro(II), che sarebbe il nome formale. Tuttavia, i nomi possono talvolta rendersi necessari, e possono essere costruiti e interpretati, almeno nei casi semplici, applicando le regole esposte nell'inserto «In pratica…» 9C.1. La Tabella 9C.1 riporta la denominazione di alcuni ligandi comuni e la loro abbreviazione utilizzata nelle formule dei complessi. Le regole sono state modificate di recente, ma poiché i nomi più vecchi sono tuttora in uso li forniremo insieme ai nuovi.

IN PRATICA… **9C.1 La nomenclatura dei complessi dei metalli del blocco *d* e dei composti di coordinazione**

Il fondamento concettuale

I complessi dei metalli del blocco *d* si denominano indicando il nome e il numero dei singoli ligandi. Poiché alcuni nomi possono essere abbastanza lunghi, interpretarli può essere come mangiare un grosso panino: bisogna procedere morso dopo morso e assolutamente non tentare di mandarlo giù tutto d'un colpo. Le regole di seguito illustrate seguono le raccomandazioni IUPAC (2005). Ulteriori informazioni sulla nomenclatura dei complessi possono essere trovate nel sito della IUPAC (http://old.iupac.org/publications/books/seriestitles/nomenclature.html (chiamato anche «Libro Rosso»). Si può scaricare una guida breve (aggiornata al 2017) all'indirizzo https://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2018/05/Inorganic-Brief-Guide-V1-3.pdf.

Il procedimento

Le regole che seguono vanno bene per la maggior parte dei complessi comuni; sono richieste norme più elaborate se il complesso comprende più di un atomo metallico. Si noti che le regole per la nomenclatura dei complessi (formalmente «l'entità di coordinazione») sono diverse da quelle che si applicano per scrivere le loro formule chimiche.

A. Scrivere le formule

1. Il simbolo chimico dell'atomo centrale (in genere un metallo) si riporta per primo, seguito dai simboli dei ligandi. L'intero insieme dei simboli è racchiuso tra parentesi quadre e la carica complessiva è riportata come apice in alto a destra.

2. I simboli chimici dei ligandi sono riportati in ordine alfabetico; quando più ligandi contengono lo stesso elemento, quelli indicati da una singola lettera (per esempio, O), precedono i simboli cui competono due o più lettere (per esempio, OH). Se bisogna dare risalto a un aspetto particolare, allora l'ordine può variare. L'acqua come ligando si indica OH_2 per evidenziare che O lega l'atomo metallico.

Esempi: $[FeCl(OH_2)_5]^+$, $[Fe(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$

3. Per evitare qualsiasi ambiguità, l'atomo che si lega può essere sottolineato.

Esempi: $[Fe(\underline{N}CS)(OH_2)_5]^{2+}$, $[Fe(NC\underline{S})(OH_2)_5]^{2+}$

B. Denominazione dei complessi

1. Nel denominare un complesso di coordinazione si indica prima il nome dei ligandi e poi quello dell'atomo o dello ione centrale. La numerazione romana tra parentesi indica lo stato di ossidazione dello ione metallico centrale.

2. I ligandi neutri, come $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (etilendiammina), conservano il nome della molecola, salvo H_2O (aqua, aquo), NH_3 (ammina, ammino), CO (carbonile) e NO (nitrosile).

3. I ligandi anionici il cui nome termina in -uro acquistano la desinenza -o, mentre si conserva il nome che termina in -ato o in -ito. Esempi: cloro, ciano, solfato, carbonato, solfito, nitrito.

4. Il numero dei ligandi di ciascun tipo si indica con il prefisso che deriva dal greco:

2	3	4	5	6	…
di-	tri-	tetra-	penta-	esa-	…

Se il ligando contiene di per sé un prefisso (come in etilendiammina), oppure se è polidentato (cioè capace di fissarsi a più di un sito di legame), si adopereranno invece i prefissi seguenti:

2	3	4	…
bis-	tris-	tetrakis	…

5. Il nome dei ligandi si riporta in ordine alfabetico, ignorando il prefisso che esprime il numero dei vari tipi presenti.

$[FeCl(OH_2)_5]^+$ ione pentaquacloroferro(II)
$[Cr(Cl)_2(NH_3)_4]^+$ ione tetramminodiclorocromo(III)
(Si noti che in alcuni casi l'ordine dei ligandi nel nome non riflette quello della formula.)

6. In caso di ambiguità in merito all'atomo del ligando che lega il metallo, al nome in parentesi si aggiunge il simbolo κ*E*, dove *E* indica l'atomo di connessione;

$[Fe(\underline{N}CS)(OH_2)_5]^{2+}$ ione tiocianato(κ*N*)pentaquaferro(III)
$[Fe(N\underline{C}S)(OH_2)_5]^{2+}$ ione tiocianato(κ*S*)pentaquaferro(III)

7. Se il complesso ha carica negativa netta (cioè è un anione) alla radice del nome del metallo seguirà la desinenza -ato. Per esempio, il complesso anionico di ferro viene indicato con -ferrato, quello di nichel con -nichelato, seguito dal numero di ossidazione in numeri romani:

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ione esacianoferrato(II)
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ ione tetracianonichelato(II)

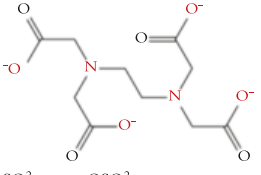
8. Il nome di un composto di coordinazione (distinto dal catione o dall'anione complessi) si costruisce nello stesso modo di quello dei composti semplici, indicando il catione prima dell'anione:

$NH_4[PtCl_3(NH_3)]$
amminotricloroplatinato(II) di ammonio
(o ammonio amminotricloroplatinato(II))

$[Cr(NH_3)_4(OH)_2]Br$
bromuro di tetramminadiidrossicromo(III)
(o tetramminadiidrossicromo(III))

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 9C.1.

Tabella 9C.1
Ligandi comuni

Formula*	Nome
Ligandi neutri	
H_2O	aqua
NH_3	ammino
NO	nitrosile
CO	carbonile
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	etilendiammino (en)†
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dietilentriammino (dien)‡
Ligandi anionici	
F^-	fluoro
Cl^-	cloro
Br^-	bromo
I^-	iodo
OH^-	idrossi
O^{2-}	ossi (oxo)
$\underline{C}N^-$	ciano-κ*C*
$C\underline{N}^-$	isociano, ciano-κ*N*
$\underline{N}CS^-$	isotiocianato, tiocianato-κ*N*
$NC\underline{S}^-$	tiocianato-κ*S*
$\underline{N}O_2^-$ come $O\underline{N}O^-$	nitrito-κ*O*
$\underline{N}O_2^-$ come $\underline{N}O_2^-$	nitro, nitrito-κ*N*
CO_3^{2-} come $O\underline{C}O_2^{2-}$	carbonato-κ*O*
$C_2O_4^{2-}$ come $^-O_2\underline{C}C\underline{O}_2^-$	ossalato (ox)†
	etilendiamminotetracetato (EDTA)§
SO_4^{2-} come OSO_3^{2-}	solfato

* Nei casi ambigui l'atomo del ligando che lega il metallo è sottolineato.
† Bidentato (si fissa su due siti).
‡ Tridentato (si fissa su tre siti).
§ Esadentato (si fissa su sei siti).

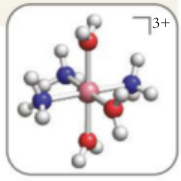
ESEMPIO 9C.1 **La denominazione dei complessi e dei composti di coordinazione**

Lavorate per il magazzino chimico dell'università e un ricercatore vi chiede due reagenti inorganici. Volete essere sicuri di consegnargli i composti corretti perciò decidete di confrontare la formula chimica e i nomi che vi sono stati forniti con quelli sulle bottiglie. (a) Denominate il composto di coordinazione $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]_2(SO_4)_3$. (b) Scrivete la formula del diclorobis(ossalato)platinato(IV) di sodio.

STRATEGIA Si applicano le regole dell'inserto «In pratica…» 9C.1.

RISOLUZIONE

(a) Ci sono tre ioni SO_4^{2-} ogni due ioni complessi.



Il catione complesso dovrà avere carica +3:
$[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$

Tutti i ligandi sono neutri.

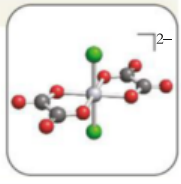
Co è presente come cobalto(III).

Lo ione complesso comprende tre molecole di ammoniaca (ammina o ammino) e tre di H_2O (aqua o aquo). Ammino precede aquo in ordine alfabetico.

Il catione si denomina triamminotriaquocobalto(III) e il composto solfato di triamminotriaquocobalto(III).

(b) Due ligandi Cl^- e due ioni $C_2O_4^{2-}$ sono legati a Pt^{4+}.

La carica del complesso è −2.



Dalla Tabella 9C.1 si trae per l'ossalato il simbolo ox; nell'ordinamento alfabetico Cl precede ox; si usa «bis» e non «di» poiché il ligando ossalato è polidentato (in questo caso, bidentato, con due punti di connessione con lo ione metallico centrale).

L'anione complesso è $[PtCl_2(ox)_2]^{2-}$.
Il composto è $Na_2[PtCl_2(ox)_2]$.

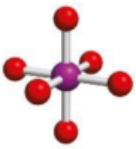
Autoesame 9C.1A (a) Denominate il composto $[FeOH(OH_2)_5]Cl_2$. (b) Scrivete la formula del diaquobis(ossalato)cromato(II) di potassio.
[*Risposta*: (a) Cloruro di pentaquoidrossiferro(III); $K_2[Cr(OH_2)_2(ox)_2]$]

Autoesame 9C.1B (a) Denominate il composto $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$. (b) Scrivete la formula del bromuro di tetramminodiaquocromo(III).

Esercizi correlati 9C.1-9C.4

I complessi si formano tra un acido di Lewis (atomo o ione metallico) e un determinato numero di basi di Lewis (i ligandi).

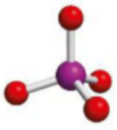
9C.2 La forma dei complessi



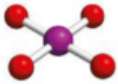
1 Complesso ottaedrico

Ad accrescere la ricchezza della chimica di coordinazione si aggiunge la varietà delle forme adottabili dai complessi. I complessi più comuni presentano numero di coordinazione 6, e quasi tutti hanno i ligandi ai vertici di un ottaedro regolare con il metallo in posizione centrale: in questo caso sono detti **complessi ottaedrici** (**1**). Ne è un esempio lo ione esacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

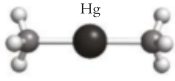
Il secondo numero di coordinazione più diffuso è 4, e vi corrispondono normalmente due forme. In un **complesso tetraedrico** i quattro ligandi sono disposti ai vertici di un tetraedro regolare, come nello ione tetraclorocobaltato(II), $[CoCl_4]^{2-}$ (**2**). L'assetto alternativo, frequente soprattutto tra atomi e ioni



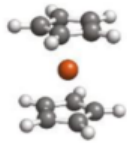
2 Complesso tetraedrico



3 Complesso quadrato planare



4 Dimetilmercurio(0)

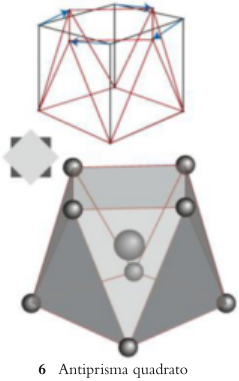


5 Ferrocene, $Fe(C_5H_5)_2$

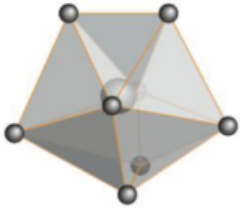
a configurazione d^8, quali Pt^{2+} e Au^{3+}, vede i quattro ligandi situati ai vertici di un quadrato, ed è quindi piano: **complesso quadrato planare** (**3**).

Sono possibili molte altre forme. Le più semplici sono lineari, con numero di coordinazione 2. Un esempio è il dimetilmercurio(0), $Hg(CH_3)_2$ (**4**), composto tossico che si forma per azione di batteri sulle soluzioni acquose di ioni Hg^{2+}. Tra i membri del blocco *f* si riscontrano numeri di coordinazione fino a 12, ma nell'ambito del blocco *d* questi sono rari. Un composto interessante di metallo *d* che mostra 10 collegamenti tra ligandi e ione metallico centrale è il ferrocene, o biciclopentadienilferro(0), $Fe(C_5H_5)_2$ (**5**). Appropriatamente lo si definisce un «composto sandwich», con i due ligandi ciclopentadienile a fungere da fette di pane e l'atomo metallico da farcitura. Il nome formale dei composti sandwich è **metalloceni**.

Si conoscono complessi del molibdeno e del tungsteno con otto ligandi, dotati di forma antiprismatica (**6**) o dodecaedrica (**7**). I complessi contenenti più di sei ligandi sono comunque rari.

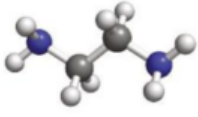


6 Antiprisma quadrato



7 Complesso dodecaedrico

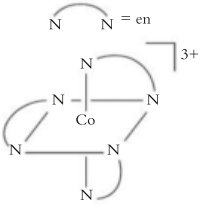
Alcuni ligandi sono **polidentati** e possono occupare più di un sito di legame simultaneamente. Ciascuna estremità della molecola *bidentata* di etilendiammina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (**8**) comprende due atomi di azoto, ognuno dotato di una coppia solitaria. Questo ligando trova ampio impiego in chimica di coordinazione, e il nome si abbrevia in en, come in tris(etilendiammino)cobalto(III), $[Co(en)_3]^{3+}$ (**9**). In $[Co(en)_3]^{3+}$ lo ione metallico si trova al centro di tre ligandi, ma come agganciato da tre chele molecolari. È un esempio di **chelato**, complesso che contiene uno o più ligandi che disegnano un anello di atomi che racchiude l'atomo metallico centrale. I ligandi esadentati sono pochi, ma un esempio comune è lo ione etilendiamminotetracetato, EDTA (l'acido completamente protonato è mostrato in **10**; le frecce rosse indicano i punti di attacco). Questo ligando forma complessi con molti ioni metallici, compreso Pb^{2+} (**11**); per questo motivo è impiegato come antidoto nell'avvelenamento da piombo.



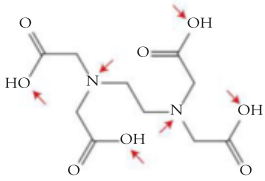
8 Etilendiammina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$

I ligandi in grado di formare chelati sono piuttosto comuni in natura. I muschi e i licheni secernono ligandi per estrarre ioni metallici essenziali dalle rocce su cui crescono. Sulla formazione di chelati, inoltre, si basa la strategia di insorgenza della febbre messa in atto dal nostro organismo in risposta alle infezioni batteriche. L'aumento della temperatura uccide i batteri riducendo la loro capacità di sintetizzare un particolare ligando che forma chelati con il ferro.

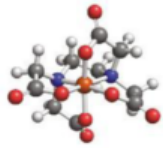
La produzione di alcuni chelati rilascia sostanze tossiche nell'ambiente come i cianuri. Un nuovo tipo di chelati in grado di **sequestrare** i metalli del blocco *d*, legarli e rimuoverli dalle soluzioni offre invece soluzioni ad alcuni seri problemi di natura ambientale. Per esempio, l'agente chelante sodio imminodisuccinato, che contiene lo ione esadentato imminodisuccinato (**12**), viene usato per asportare gli ioni metallici dalle acque reflue e ser-



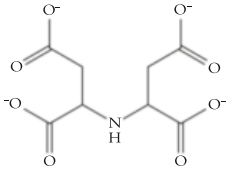
9 $[Co(en)_3]^{3+}$



10 Acido etilendiamminotetracetico



11 Un complesso dell'EDTA



12 Ione imminodisuccinato

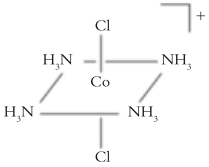
ve come additivo non tossico per i detergenti. Si degrada rapidamente in prodotti non tossici per l'ambiente. Altri chelati a basso impatto ambientale accelerano l'azione del perossido di idrogeno e in combinazione con quest'ultimo sostituiscono gli sbiancanti al cloro nella produzione della carta, riducendo notevolmente il rilascio di inquinanti tossici nell'ambiente.

I complessi con numero di coordinazione 6 sono tendenzialmente ottaedrici; quelli con numero di coordinazione 4 possono essere planari o tetraedrici; i ligandi polidentati danno luogo a chelati.

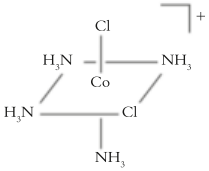
9C.3 Gli isomeri

Numerosi complessi e composti di coordinazione esistono in forma di **isomeri**, contengono cioè lo stesso numero degli stessi atomi, ma disposti diversamente. Per esempio, gli ioni illustrati in (**13a**) e in (**13b**) differiscono soltanto per la posizione dei ligandi Cl^-, tuttavia costituiscono specie distinte, dotate di diverse proprietà fisiche e chimiche. L'interesse per l'isomeria non è solamente accademico: i farmaci antitumorali basati su complessi del platino, per esempio, sono attivi solo nella giusta forma isomerica. Occorre che il complesso abbia una certa forma per interagire con le molecole del DNA.

O L'isomeria è molto importante anche in chimica organica (Capitolo 11A).



(a) *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$



(b) *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

13

La Figura 9C.4 riassume i vari tipi di isomeria che si trovano nei complessi. Le due classi principali di isomeri sono costituite dagli **isomeri di struttura**, nei quali gli atomi sono congiunti con partner differenti, e dagli **stereoisomeri**, nei quali gli atomi sono legati agli stessi partner, ma sono disposti diversamente nello spazio. Gli isomeri di struttura dei composti di coordinazione si suddividono in isomeri di ionizzazione, di idratazione, di legame e di coordinazione.

Gli **isomeri di ionizzazione** differiscono per lo scambio di un ligando con un anione o con una molecola esterni alla sfera di coordinazione. Per fare un esempio, lo sono $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ e $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$, perché lo ione Br^- nella prima forma un ligando del cobalto, mentre diviene l'anione nella seconda. È possibile distinguere gli isomeri grazie alle proprietà chimiche, perché uno ione interno al complesso non può reagire. Ne consegue che l'aggiunta di un sale di bario causerà la precipitazione di solfato di bario dalla soluzione di $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$, ma non da quella di $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

Gli **isomeri di idratazione** differiscono per lo scambio di una molecola H_2O con un altro ligando della sfera di coordinazione (Figura 9C.5). Per esempio, l'esaidrato del cloruro di cromo(III) solido, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, può essere costituito da uno qualunque dei tre composti $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$

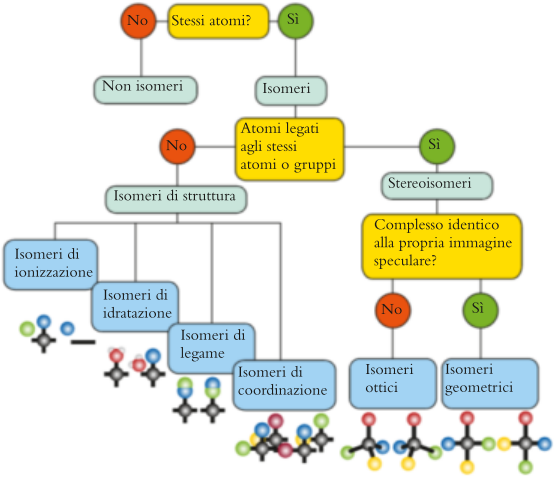


Figura 9C.4 I vari tipi di isomeria tra i composti di coordinazione.

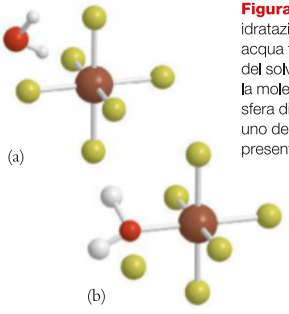


Figura 9C.5 Isomeri di idratazione. In (a) la molecola di acqua fa semplicemente parte del solvente circostante; in (b) la molecola di acqua figura nella sfera di coordinazione, mentre uno dei ligandi (sfera verde) è presente in soluzione.

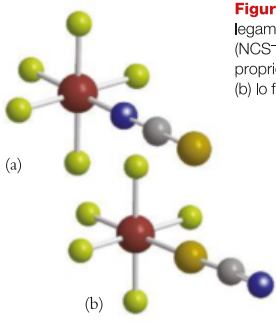


Figura 9C.6 Isomeri di legame. In (a) il ligando (NCS^-) si fissa tramite il proprio atomo N, mentre in (b) lo fa tramite l'atomo S.

e $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl{\cdot}2H_2O$. È generalmente possibile distinguere gli isomeri di idratazione in base alla stechiometria delle reazioni in cui lo ione viene scambiato con l'acqua. Per esempio, si possono precipitare due mol di AgCl da 1 mol di $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2{\cdot}H_2O$, mentre se ne può precipitare una soltanto da 1 mol di $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl{\cdot}2H_2O$.

Autoesame 9C.2A Aggiungendo nitrato d'argento in eccesso a 0,0010 moli di $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ in soluzione acquosa si formano 0,0010 moli di AgCl. Quale isomero è presente?

[*Risposta*: $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl{\cdot}2H_2O$]

Autoesame 9C.2B Aggiungendo nitrato d'argento in eccesso a 0,0010 moli di $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ in soluzione acquosa si formano 0,0030 moli di AgCl. Quale isomero è presente?

Gli **isomeri di legame** differiscono per l'identità dell'atomo usato da un dato ligando per fissarsi sullo ione metallico (**Figura 9C.6**). I ligandi comuni che manifestano l'isomeria di legame sono SCN^-/NCS^-, NO_2^-/ONO^- e CN^-/NC^-, dove l'atomo coordinante viene indicato per primo. Per esempio, NO_2^- può formare $[CoCl(NH_3)_4(NO_2)]^+$ e $[CoCl(NH_3)_4(ONO)]^+$ Secondo le nuove regole di nomenclatura, l'atomo mediante il quale il ligando si coordina viene sottolineato, quindi i due complessi si denoterebbero rispettivamente $[CoCl(NH_3)_4(\underline{N}O_2)]^+$ e $[CoCl(NH_3)_4(\underline{O}NO)]^+$. Il nome usato per specificare il ligando è diverso. Per fare un esempio, nitro (nome moderno: nitrito-κ*N*) vuol dire che il ligando si connette tramite l'atomo N e nitrito (nome moderno: nitrito-κ*O*) che esso si connette tramite un atomo O. La Tabella 9C.1 elenca i nomi da utilizzare per i cosiddetti **ligandi ambidentati**, capaci di congiungersi tramite atomi di differenti elementi.

Gli **isomeri di coordinazione** differiscono per lo scambio di uno o più ligandi tra un complesso cationico e uno anionico (**Figura 9C.7**). Per esempio, $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ e $[Fe(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ sono isomeri di coordinazione.

Autoesame 9C.3A Individuate il tipo di isomeri rappresentati da ognuna delle coppie seguenti: (a) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ e $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; (b) $[Cr(NH_3)_4(OH)_2]Br$ e $[CrBr(NH_3)_4(OH)]OH$.

[*Risposta*: (a) Coordinazione; (b) ionizzazione]

Autoesame 9C.3B Individuate il tipo di isomeri rappresentati da ognuna delle coppie seguenti: (a) $[Co(\underline{N}CS)(NH_3)_5]Cl_2$ e $[Co(\underline{S}CN)(NH_3)_5]Cl_2$; (b) $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2{\cdot}H_2O$ e $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl{\cdot}2H_2O$.

Pur essendo costituiti dagli stessi atomi nello stesso numero, gli *isomeri di struttura* hanno formula chimica diversa, in quanto la formula mostra come si raggruppano gli atomi dentro o fuori della sfera di coordinazione. Gli *stereoisomeri*, invece, hanno la stessa formula, perché gli atomi, nell'ambito della sfera di coordinazione, hanno gli stessi partner, differendo, tuttavia, per l'assetto spaziale dei ligandi. Vi sono due tipi di stereoisomeria: quella geometrica e quella ottica.

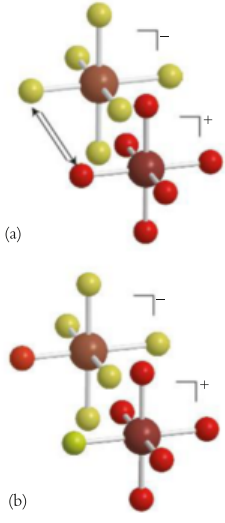
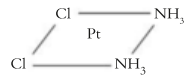
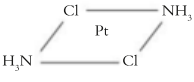


Figura 9C.7 I composti in (a) e in (b) sono isomeri di coordinazione. In questi composti è avvenuto lo scambio tra un ligando del catione e uno dell'anione.



(a) *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$



(b) *trans*-$PtCl_2(NH_3)_2$

14

Negli **isomeri geometrici** gli atomi si presentano legati agli stessi vicini, ma l'uno in rapporto all'altro occupano posizioni differenti, come in (**13a**) e in (**13b**): il complesso con i ligandi Cl^- da parti opposte rispetto all'atomo centrale si definisce *isomero trans*, quello che vede i ligandi disposti dalla stessa parte si dice *isomero cis*. Gli isomeri geometrici possono presentarsi tra i complessi quadrati o tra quelli ottaedrici, ma non tra i tetraedrici, perché in questi ultimi le coppie di vertici si equivalgono tutte. Le proprietà chimiche e fisiologiche degli isomeri geometrici possono mostrare differenze molto grandi. Per esempio, il *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**14a**) è adoperato nella chemioterapia del cancro, mentre il *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**14b**) è, sotto questo aspetto, inattivo. Gli **isomeri ottici** sono immagini speculari non sovrapponibili l'una rispetto all'altra (Figura 9C.8). Nei complessi ottaedrici si possono presentare insieme sia l'isomeria geometrica sia quella ottica, come in $[CoCl_2(en)_2]^+$: l'isomero *trans* (**15a**) è verde, i due *cis* alternativi (**15b**) e (**15c**), isomeri ottici l'uno dell'altro, sono violetti. Gli isomeri ottici si possono riscontrare ogni qual volta quattro gruppi differenti formano un complesso tetraedrico; questo non vale se il complesso è planare.

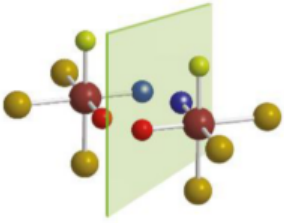
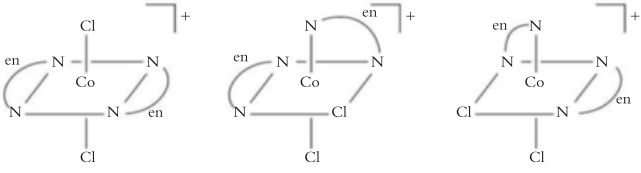


Figura 9C.8 Isomeri ottici. I due complessi sono immagini speculari reciproche; non importa come li si rigiri: nessuno dei due può sovrapporsi all'altro.

O Il nome enantiometro deriva dalla parola greca «parti opposte».



(a) *trans*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ (b) *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ (c) *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$

15

Un **complesso chirale** non è identico alla propria immagine speculare, pertanto tutti gli isomeri ottici sono chirali. Lo sono gli isomeri *cis* di $[CoCl_2(en)_2]^+$, e il complesso chirale, insieme con la propria immagine speculare, costituisce una coppia di **enantiomeri**. L'isomero *trans* è sovrapponibile alla propria immagine speculare; complessi aventi tale proprietà si definiscono **achirali**. Gli enantiomeri differiscono per una sola proprietà fisica: le molecole chirali manifestano infatti **attività ottica,** cioè l'attitudine a fare ruotare il piano della luce polarizzata linearmente (Scheda 9C.2).

SCHEDA 9C.2 Come facciamo a sapere... se una sostanza è otticamente attiva?

Nella luce polarizzata linearmente il campo elettrico della radiazione elettromagnetica oscilla secondo un unico piano. Ciò si ottiene facendo passare la luce non polarizzata attraverso un polarizzatore, il quale è costituito da un materiale che lascia passare soltanto la luce il cui campo elettrico sia allineato a una determinata direzione.

Una sostanza otticamente attiva, per esempio, un complesso chirale, ruota il piano di polarizzazione del raggio di luce in funzione della sostanza, della sua concentrazione e della lunghezza della cella utilizzata. Il raggio di luce viene fatto passare attraverso la cella del campione, lunga circa 10 cm e, per rilevare la chiralità, si introduce nella cella una soluzione del complesso chirale a concentrazione nota. Quando la luce emerge dall'altra estremità della cella si può rilevare un angolo di rotazione del piano di polarizzazione rispetto al piano originario. Per misurarlo si invia la luce a un analizzatore, che contiene un secondo filtro polarizzatore (detto analizzatore). Si ruota tale filtro fino a quando l'intensità della luce passata per il polarizzatore, per il campione e per il filtro presenta il suo massimo. Da questo massimo si deduce l'angolo del piano di polarizzazione (Figura 1). Se il campione non è otticamente attivo la luce non sarà stata ruotata, e la massima intensità si registrerà all'angolo 0°. Il campione è otticamente attivo se la rotazione differisce da 0°. Il valore specifico dipende dall'identità del complesso, dalla sua concentrazione e dalla lunghezza della cella del campione. Il metodo di analisi usato per determinare l'angolo di rotazione è detto *polarimetria*. In alcuni casi questo metodo può aiutare i chimici a seguire l'andamento di una reazione. Per esempio, se durante la reazione viene distrutta la chiralità del complesso, l'angolo di rotazione si riduce di conseguenza.

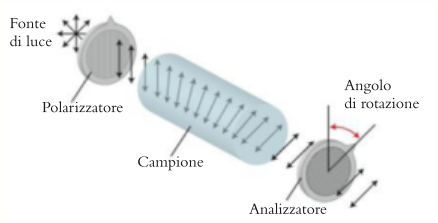


Figura 1 Il polarimetro determina l'attività ottica di una sostanza misurando l'angolo di rotazione della luce polarizzata dopo che ha attraversato il campione.

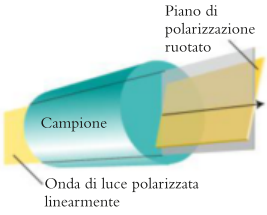


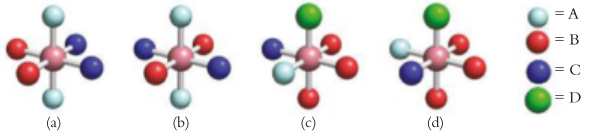
Figura 9C.9 La luce polarizzata linearmente è costituita da una radiazione il cui moto ondulatorio si svolge secondo un solo piano (rappresentato a sinistra). Quando una luce di questo genere attraversa una soluzione di un composto otticamente attivo, il piano di polarizzazione ruota di un angolo caratteristico che dipende dall'identità e dalla concentrazione del soluto, nonché dalla lunghezza del percorso compiuto dentro il campione (a destra).

Nella luce ordinaria il moto ondulatorio si svolge secondo direzioni casuali intorno a quella di propagazione, mentre nella luce polarizzata linearmente l'onda si dispone in un unico piano (Figura 9C.9). Si può ottenere luce polarizzata linearmente facendo passare quella ordinaria attraverso uno speciale filtro, fatto, per esempio, del materiale che è adoperato per fabbricare le lenti polarizzate per gli occhiali. Uno degli enantiomeri del complesso chirale ruota il piano di polarizzazione in senso orario, l'altro in senso antiorario, ma nella medesima misura. I complessi achirali non sono otticamente attivi, quindi non causano rotazione del piano della luce polarizzata.

Alcuni complessi vengono sintetizzati in laboratorio sotto forma di **miscele racemiche**, cioè miscele dei due enantiomeri in proporzioni uguali. L'attività ottica opposta dei due enantiomeri fa sì che la miscela racemica risulti otticamente inattiva.

ESEMPIO 9C.2 **Riconoscere l'isomeria ottica**

I nuovi farmaci devono essere enantiomericamente puri per essere utilizzati in medicina. Se lavorerete per una grande industria di biotecnologie dovrete essere in grado di riconoscere i siti chirali di una molecola. Quali dei seguenti complessi sono chirali e quali costituiscono una coppia di enantiomeri?

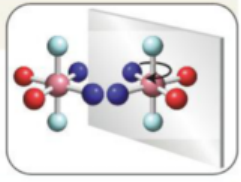


STRATEGIA Si disegna l'immagine speculare di ciascun complesso e la si ruota mentalmente; si valuta se esiste una rotazione che lasci sovrapporre l'immagine speculare alla molecola originale. In caso contrario il complesso è chirale. Si determina quali complessi costituiscono coppie di enantiomeri stabilendo le coppie nelle quali i due complessi costituiscono immagini speculari non sovrapponibili l'una all'altra. Se è difficile immaginare la struttura tridimensionale, si costruiscono dei modelli cartacei semplificati dei complessi.

RISOLUZIONE Sulla destra di ciascun complesso è riportata la sua immagine speculare.

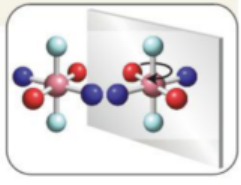
(a) Ruotando l'immagine speculare attorno all'asse verticale si ottiene una struttura identica all'originale, e quindi sovrapponibile a essa.

Achirale



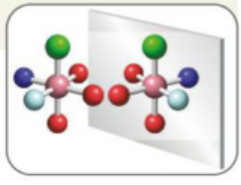
(b) L'immagine speculare è sovrapponibile all'originale.

Achirale

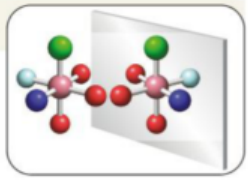


(c) Non vi è rotazione che permetta al complesso di sovrapporsi alla propria immagine speculare.

Chirale

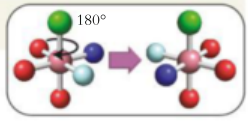


(d) Non vi è rotazione che permetta al complesso di sovrapporsi alla propria immagine speculare.



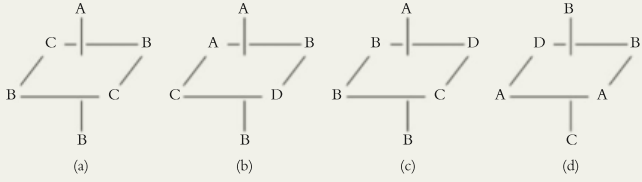
Chirale

Ruotando l'immagine speculare di (c) di 180° attorno all'asse verticale, si ottiene il complesso (d).



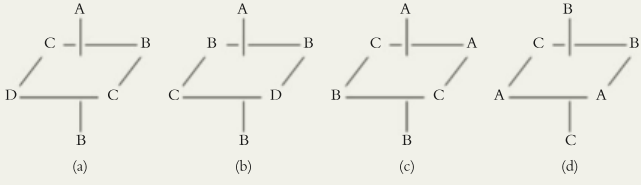
(c) e (d) costituiscono una coppia di enantiomeri.

Autoesame 9C.4A Ripetete l'Esempio 9C.2 per i seguenti complessi:



[*Risposta*: (a) Achirale; (c) chirale; (b, d) chirali ed enantiomeri]

Autoesame 9C.4B Ripetete l'Esempio 9C.2 per i seguenti complessi:



Esercizi correlati 9C.17, 9C.18

Le varie forme di isomeria sono riassunte nella Figura 9C.4. Gli isomeri ottici ruotano il piano della luce polarizzata in senso opposto.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Adesso sappiamo denominare i composti di coordinazione dei metalli del blocco *d* e abbiamo visto come la disposizione tridimensionale dei ligandi attorno all'atomo centrale possa generare isomeri di struttura e stereoisomeri.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Denominare e scrivere le formule dei complessi dei metalli del blocco *d* («In pratica…» 9C.1 ed Esempio 9C.1).
- ☐ **2.** Identificare le coppie di isomeri di ionizzazione, legame, idratazione, coordinazione, geometrici e ottici (Autoesami 9C.2 e 9C.3 ed Esempio 9C.2).

CAPITOLO 9C Esercizi

9C.1 Denominate ognuno dei seguenti ioni complessi e determinate il numero di ossidazione del metallo: (a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Co(CN)_5(OH_2)]^{2-}$; (d) $[Co(NH_3)_5(SO_4)]^{+}$.

9C.2 Denominate ognuno dei seguenti ioni complessi e determinate il numero di ossidazione del metallo: (a) $[CrCl_3(NH_3)_2(OH_2)]^{+}$; (b) $[Rh(en)_3]^{3+}$; (c) $[Fe(Br)_4(ox)]^{3-}$; (d) $[Ni(OH)(OH_2)_5]^{2+}$.

9C.3 In base ai dati della Tabella 9C.1 scrivete la formula di ognuno dei seguenti composti di coordinazione:
(a) esacianocromato(III) di potassio;
(b) cloruro di pentamminsolfatocobalto(III);

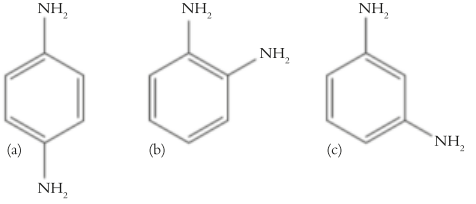
(c) bromuro di tetrammindiaquocobalto(III);
(d) bisossalato(diaquo)ferrato(III) di sodio.

9C.4 In base ai dati della Tabella 9C.1 scrivete la formula di ognuno dei seguenti composti di coordinazione:
(a) idrossido di triamminodiaquobromocobalto(II)
(b) bromuro di diclorobisetilendiamminocobalto(II);
(c) triamminotricloronichelato(II) di sodio;
(d) tris(ossalato)ferrato(III) di bario;
(e) ioduro di diaquodicloroplatino(IV).

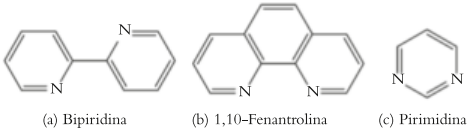
9C.5 Quale dei seguenti ligandi può essere polidentato? Se il ligando può esserlo, indicate il massimo numero di siti del ligando atti a congiungersi simultaneamente con uno stesso centro metallico: (a) $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$; (b) CO_3^{2-}; (c) H_2O; (d) ossalato.

9C.6 Quale dei seguenti ligandi può essere polidentato? Se il ligando può esserlo, indicate il massimo numero di siti del ligando atti a congiungersi simultaneamente con uno stesso centro metallico: (a) ione cloruro; (b) ione cianuro; (c) etilendiamminotetracetato; (d) $N(CH_2CH_2NH_2)_3$.

9C.7 Quali dei seguenti isomeri del diamminobenzene sono in grado di dare origine a complessi chelati? Argomentate.



9C.8 Quali dei seguenti ligandi possono prevedibilmente dare origine a complessi chelati? Argomentate.



(a) Bipiridina (b) 1,10-Fenantrolina (c) Pirimidina

9C.9 Con l'ausilio della Tabella 9C.1 determinate il numero di coordinazione dello ione metallico in ognuno dei complessi seguenti: (a) $[NiCl_4]^{2-}$; (b) $[Ag(NH_3)_2]^+$; (c) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$; (d) $[Cr(edta)]^-$.

9C.10 Con l'ausilio della Tabella 9C.1 determinate il numero di coordinazione dello ione metallico in ognuno dei complessi seguenti: (a) $PtBr_2(NH_3)_2$; (b) $[Ni(en)_2I_2]^+$; (c) $[Co(ox)_3]^{3-}$; (d) $[Mn(CO)_5]^-$.

9C.11 Identificate il tipo di isomeria di struttura che caratterizza le seguenti coppie di composti:
(a) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Br_2$ e $[Co(NH_3)_5(ONO)]Br_2$
(b) $[Pt(NH_3)_4(SO_4)](OH)_2$ e $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$
(c) $[CoCl(NCS)(NH_3)_4]Cl$ e $[CoCl(NCS)(NH_3)_4]Cl$
(d) $[CrCl(NH_3)_5]Br$ e $[CrBr(NH_3)_5]Cl$

9C.12 Identificate il tipo di isomeria di struttura che caratterizza le seguenti coppie di composti:
(a) $[Pt(OH_2)_4][PtCl_6]$ e $[PtCl_2(OH_2)_4][PtCl_4]$
(b) $[Cr(en)_3][Co(ox)_3]$ e $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$
(c) $[Fe(CN)(OH)_5]^{3-}$ e $[Fe(CN)(OH)_5]^{3-}$
(d) $[CoBr_2(NH_3)_4]Br{\cdot}H_2O$ e $[CoBr(NH_3)_4(OH_2)]Br_2$

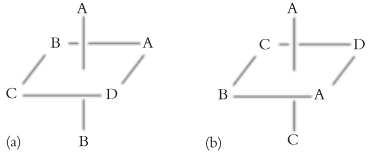
9C.13 Quali tra i composti di coordinazione seguenti possono avere isomeri *cis-trans*? In caso affermativo disegnate le due strutture e denominate il composto. (a) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl{\cdot}H_2O$; (b) $[CoCl(NH_3)_5]Br$; (c) $[PtCl_2(NH_3)_2]$, un complesso planare.

9C.14 Quali tra i composti di coordinazione seguenti possono avere isomeri *cis-trans*? In caso affermativo disegnate le due strutture e denominate il composto. (a) $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$; (b) $[RuBr_2(NH_3)_4]^{2+}$; (c) $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$.

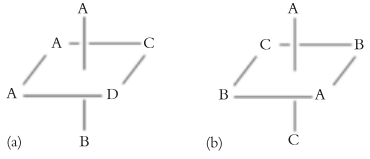
9C.15 Quanti isomeri sono possibili per $[Cr(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$? Considerate tutti i tipi di isomeria e disegnate ogni isomero.

9C.16 Quanti isomeri sono possibili per il complesso $[CoCl(NCS)(OH_2)_4]Cl{\cdot}H_2O$? Considerate tutti i tipi di isomeria e disegnate ogni isomero.

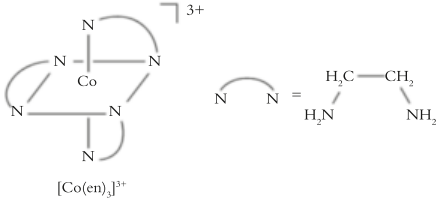
9C.17 Questi complessi sono chirali? Se lo sono entrambi, formano coppie di enantiomeri?



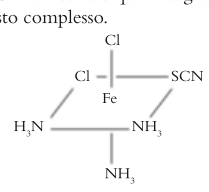
9C.18 Questi complessi sono chirali? Se lo sono entrambi, formano coppie di enantiomeri?



9C.19 L'etilendiammina (en) forma un chelato con Co^{3+}, $[Co(en)_3]^{3+}$. Esistono isomeri di questo complesso e, se sì, di che tipo?



9C.20 Una struttura del complesso ottaedrico $FeCl_2(NH_3)_3SCN$ è mostrato qui. Disegnate tutti i possibili isomeri di questo complesso.



CAPITOLO **9D**

La struttura elettronica dei complessi dei metalli del blocco *d*

Quali sono le caratteristiche principali degli elementi del blocco *d*?

Capitolo 9C I composti di coordinazione

→

Come sono modificate le proprietà dei complessi dei ligandi?

Capitolo 9D La struttura elettronica dei complessi dei metalli del blocco *d*

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Due delle caratteristiche più interessanti dei complessi degli elementi del blocco *d* sono il loro ampio spettro di colori e proprietà magnetiche. Entrambe le caratteristiche, e la loro relazione, vengono spiegate da due teorie alternative sulla loro struttura elettronica.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo utilizza i concetti di configurazione elettronica di atomi e ioni (Capitoli 1E e 2A). La teoria degli orbitali molecolari (Capitolo 2G) svolge un ruolo importante nella parte finale del capitolo.

La *teoria del campo cristallino* fu formulata per la prima volta per spiegare il colore dei solidi, particolarmente del rubino, che deve il proprio colore alla presenza degli ioni Cr^{3+} e in seguito fu adattata a singoli complessi. La teoria è facile da applicare e consente di ottenere facilmente utili previsioni. Non rende tuttavia conto di tutte le proprietà dei complessi. Un punto di vista più raffinato, la *teoria del campo dei ligandi* si basa sulla teoria degli orbitali molecolari e fornisce spiegazioni più approfondite.

9D.1 La teoria del campo cristallino

La **teoria del campo cristallino** si basa su una visione molto semplice del contesto nel quale si trova immerso l'atomo (o lo ione) centrale: essa presuppone che ciascun ligando sia rappresentabile mediante una carica negativa puntiforme. Le cariche negative rappresentano le coppie solitarie dei ligandi dirette verso l'atomo metallico centrale (Figura 9D.1). Poiché questo è di solito dotato di carica positiva, le cariche negative dei ligandi ne sono attratte. Nella maggior parte dei casi, però, lo ione metallico centrale possiede ancora elettroni *d*, e le cariche puntiformi che rappresentano i ligandi interagiscono con ciascun elettrone in misura diversa, a seconda dell'orientazione dell'orbitale *d* che esso occupa. La teoria del campo cristallino indaga su tali differenze e se ne serve per giustificare le proprietà ottiche e magnetiche del complesso.

A titolo d'esempio, consideriamo un complesso d^1 ottaedrico come quello contenente uno ione Ti^{3+}. Nello ione Ti^{3+} libero, i cinque orbitali 3*d* hanno la stessa energia e gli elettroni *d* possono occupare con uguale probabilità ciascuno di essi. In acqua lo ione Ti^{3+} viene circondato da sei molecole di solvente e forma il complesso $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$. Le sei cariche puntiformi che rappresentano i ligandi sono disposte ai lati opposti, rispetto allo ione metallico centrale, lungo gli assi *x*, *y* e *z*. Dalla Figura 9D.2 si evince che tre degli orbitali

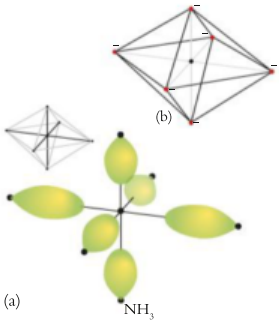


Figura 9D.1 Nella teoria del campo cristallino le coppie solitarie di elettroni spaiate che agiscono da basi di Lewis sul ligando (a) sono trattate come cariche negative puntiformi (b).

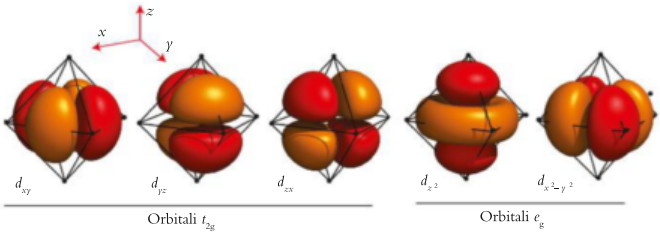


Figura 9D.2 In un complesso ottaedrico avente al centro un atomo del blocco *d*, l'orbitale d_{xy} è diretto nello spazio tra i ligandi e l'elettrone che lo occupa ha un'energia relativamente bassa. Lo stesso basso valore di energia si ha per gli orbitali d_{yz} e d_{xz}. L'orbitale d_{z^2} punta direttamente verso due ligandi, ciò significa che un elettrone che lo occupa ha un'energia relativamente alta. Lo stesso vale per un elettrone nell'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Animazione 9D.2

(d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}) puntano i propri lobi tra le cariche puntiformi. Nei complessi ottaedrici questi tre orbitali 3*d* sono detti **orbitali t_{2g}**. Gli altri due orbitali (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$), che puntano direttamente verso le cariche puntiformi, sono detti **orbitali e_g**. Dato che le cariche puntiformi che rappresentano i ligandi respingono gli elettroni, l'energia dell'unico elettrone *d* aumenta, ma in misura maggiore a seconda che occupi un orbitale e_g piuttosto che un orbitale t_{2g}. Di norma, la differenza in energia tra gli orbitali t_{2g} ed e_g è circa il 10% dell'energia degli orbitali stessi ma svolge un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà magnetiche e ottiche del complesso.

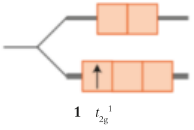
Per esprimere il fatto che in un complesso ottaedrico l'elettrone possiede energia differente a seconda dell'orbitale che occupa, si dice che i tre orbitali t_{2g} hanno energia più bassa dei due orbitali e_g. La stabilità di un complesso dipende dall'energia di interazione tra lo ione centrale positivo e i suoi ligandi. Di regola la differenza di energia tra gli elettroni negli orbitali t_{2g} ed e_g è circa il 10% dell'energia di interazione totale, tuttavia essa gioca un ruolo importante nel definire le proprietà ottiche e magnetiche del complesso.

L'intervallo di energia tra i due insiemi di orbitali è detto **separazione del campo dei ligandi, Δ_O** (la O sta per ottaedrico). I tre orbitali t_{2g} si situano a una energia che è 2/5 Δ_O inferiore all'energia media di un orbitale *d* nel complesso, mentre i due e_g si situano a una energia superiore di 3/5 Δ_O alla media (Figura 9D.3). Avendo i primi energia più bassa, si può prevedere che nello stato fondamentale del complesso $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ l'elettrone occupi uno di essi piuttosto che uno del gruppo e_g, perciò la configurazione elettronica di minima energia sarà t_{2g}^1. Tale configurazione dello stato fondamentale è rappresentata dal diagramma (**1**).

L'unico elettrone *d* del complesso ottaedrico $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, se assorbe un fotone di energia Δ_O, si può eccitare dall'orbitale t_{2g} a un orbitale e_g (Figura 9D.4). Quanto maggiore è la separazione, tanto minore è la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica assorbita dal complesso, per cui la separazione del campo dei ligandi si può dedurre proprio dalla lunghezza d'onda della radiazione assorbita.

> Le denominazioni t_{2g} ed e_g sono derivate dalla teoria dei gruppi, la teoria matematica sulla simmetria. La lettera g indica che l'orbitale non cambia segno immaginando di partire da un punto, passare attraverso il nucleo e finire al punto corrispondente sull'altro lato del nucleo.

> La separazione del campo dei ligandi viene anche detta «separazione del campo cristallino».



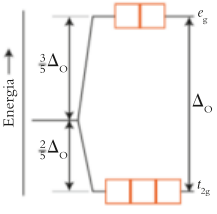


Figura 9D.3 I livelli energetici degli orbitali *d* in un complesso ottaedrico con separazione del campo dei ligandi Δ_O. La linea orizzontale sulla sinistra rappresenta l'energia media degli orbitali una volta formato il complesso; le linee sulla destra mostrano la modificazione delle loro energie causata dalle diverse interazioni con i ligandi. Ogni orbitale (rappresentato da un quadrato) può alloggiare due elettroni.

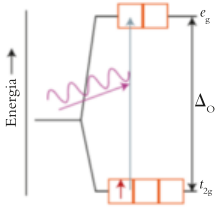


Figura 9D.4 Quando un complesso viene esposto alla luce della frequenza appropriata, un elettrone può essere eccitato verso un orbitale di energia più elevata con conseguente assorbimento di un fotone.

ESEMPIO 9D.1 **La determinazione della separazione del campo dei ligandi**

Siete degli scienziati che stanno studiando i complessi di titanio per il loro utilizzo come rivestimenti fotoattivi per finestre autopulenti. Questi rivestimenti possono ossidare le molecole organiche (sporcizia) se esposti alla luce lasciando, così, una superficie pulita. L'energia dello stato eccitato deve essere abbastanza grande ai fini di queste applicazioni e avete bisogno di calcolare tale energia per uno dei vostri materiali. Il complesso $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ assorbe luce di lunghezza d'onda pari a 510 nm. A quanto ammonta la separazione del campo dei ligandi del complesso in kilojoule per mole ($kJ \cdot mol^{-1}$)?

STRATEGIA Il fotone ha l'energia $h\nu$, dove *h* è la costante di Planck e ν la frequenza della radiazione; esso sarà quindi assorbito se $h\nu = \Delta_O$. La lunghezza d'onda, λ, della luce è correlata con la frequenza dall'Equazione 1 del Capitolo 1A

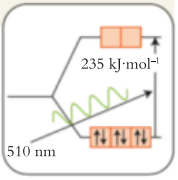
($\lambda = c/\nu$, dove c è la velocità della luce). Pertanto la lunghezza d'onda della luce assorbita e la separazione del campo dei ligandi sono correlate da $\Delta_O = hc/\lambda$. Di norma la separazione del campo dei ligandi si riporta come energia molare, per cui l'espressione precedente va moltiplicata per la costante di Avogadro: $\Delta_O = N_A\, hc/\lambda$.

RISOLUZIONE Dato che la lunghezza d'onda assorbita è 510 nm (corrispondenti a $5{,}10 \times 10^{-7}$ m), segue che la separazione del campo dei ligandi è:

Da $\Delta_O = N_A\, hc/\lambda$

$$\Delta_O = \frac{\overbrace{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}^{N_A} \times \overbrace{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}}^{h} \times \overbrace{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m·s}^{-1}}^{c}}{\underbrace{5{,}10 \times 10^{-7}\ \text{m}}_{\lambda}}$$

$$= 2{,}35 \times 10^{5}\ \text{J·mol}^{-1} = 235\ \text{kJ·mol}^{-1}$$



Autoesame 9D.1A Il complesso $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ assorbe luce di lunghezza d'onda 700 nm. Qual è il valore (in kilojoule per mole) della separazione del campo dei ligandi?

[*Risposta*: 171 kJ·mol^{-1}]

Autoesame 9D.1B Il complesso $[Fe(CN)_6]^{4-}$ assorbe luce di lunghezza d'onda 305 nm. Qual è il valore (in kilojoule per mole) della separazione del campo dei ligandi?

Esercizi correlati 9D.5, 9D.6

O Non si usa il pedice «g» nella denominazione degli orbitali di un complesso tetraedrico perché non c'è centro di simmetria (anche detto «centro di inversione»).

Nei complessi di forma differente, l'energia degli orbitali *d* ha un valore diverso. Per esempio, nei complessi tetraedrici i tre orbitali t_2 puntano più direttamente verso i ligandi di quanto non facciano i due orbitali *e*, e ciò fa sì che nel complesso tetraedrico siano i t_2 ad avere maggiore energia (Figura 9D.5). La separazione del campo dei ligandi, Δ_T (con T a denotare tetraedrico) è generalmente più piccola di quella dei complessi ottaedrici, in parte perché la repulsione è dovuta a un minor numero di ligandi.

Riflessione Qual è la separazione degli orbitali *d* in un complesso quadrato planare?

Nei complessi ottaedrici gli orbitali eg (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) si collocano a energia più alta degli orbitali t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}). L'opposto vale per i complessi tetraedrici, la cui separazione del campo dei ligandi è più limitata.

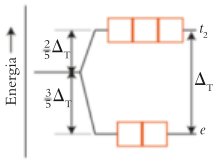


Figura 9D.5 I livelli energetici degli orbitali *d* in un complesso tetraedrico con separazione del campo dei ligandi Δ_O. Ogni orbitale (rappresentato da un quadrato) può alloggiare due elettroni.

9D.2 La serie spettrochimica

I vari tipi di ligando agiscono sugli orbitali *d* di un dato atomo o ione in misura diversa, per cui generano valori diversi della separazione del campo dei ligandi. Per esempio, la separazione è molto più ampia in $[Fe(CN)_6]^{4-}$ che in $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. L'entità relativa della separazione causata da un determinato ligando è in larga misura la stessa, quale che sia l'identità del metallo *d* presente nel complesso. Ne consegue la possibilità di ordinare i ligandi secondo una **serie spettrochimica**, in base all'entità relativa della separazione del campo dei ligandi cui danno origine (Figura 9D.6). In questa figura i ligandi che appaiono al di sotto del segmento orizzontale generano solo una piccola separazione, perciò li si definisce **ligandi a campo debole**; quelli che sormontano tale segmento producono separazioni più ampie e sono detti **ligandi a campo forte**. Uno ione CN^- sarà quindi un ligando a campo forte, mentre la molecola H_2O è un ligando a campo debole.

La conoscenza della forza relativa dei ligandi permette di spiegare il colore e le caratteristiche magnetiche dei complessi. Nell'atomo metallico isolato gli orbitali *d* hanno tutti la medesima energia, e gli elettroni, finché ve n'è uno solo per orbitale, occupano i singoli orbitali separatamente (regola di Hund, Capitolo 1E). Se l'atomo fa parte di un complesso, però, occorrerà tener conto della differenza di energia tra orbitali t_{2g} ed e_g, perché l'ordine secondo il quale gli orbitali verranno occupati dipende da tale differenza. La sostituzione di un li-

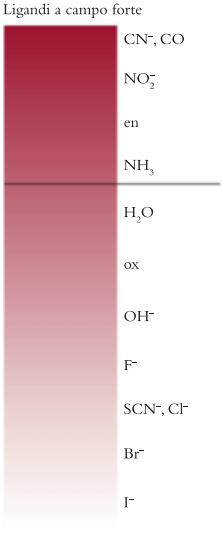


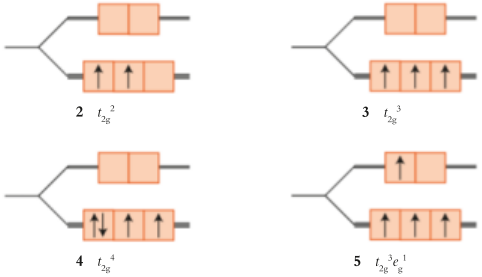
Figura 9D.6 La serie spettrochimica. I ligandi a campo forte provocano una separazione del campo più elevata tra gli orbitali t_{2g} e gli orbitali e_g, mentre i ligandi a campo debole generano soltanto una separazione più ridotta. La linea orizzontale delimita approssimativamente la frontiera tra i due tipi di ligandi. L'aumento dell'intensità del colore in figura rappresenta l'aumento della forza del campo dei ligandi.

gando con un altro permette poi di controllare chimicamente il colore perché i ligandi controllano la differenza di energia tra gli orbitali t_{2g} ed e_g. La sostituzione di ligandi a campo debole con altri a campo forte (o viceversa) è come una sorta di interruttore che instaura o estingue il paramagnetismo, perché la separazione del campo dei ligandi determina quali orbitali *d* sono occupati e quanti elettroni appaiati.

Consideriamo dapprima l'atomo o ione metallico al centro di un complesso ottaedrico. L'energia degli orbitali *d* viene separata a opera dei ligandi come mostra la Figura 9D.3. I tre orbitali t_{2g} hanno la stessa energia e si situano al di sotto degli e_g. Il singolo elettrone di un complesso d^1 occuperà uno degli orbitali t_{2g}, e la configurazione dello stato fondamentale sarà $t_{2g}^{\ 1}$ (vedi **1**). I due elettroni di un complesso d^2 occuperanno orbitali t_{2g} distinti, generando la configurazione $t_{2g}^{\ 2}$ (**2**). Analogamente un complesso d^3 godrà della configurazione $t_{2g}^{\ 3}$ (**3**). Secondo la regola di Hund questi elettroni avranno tutti spin parallelo, in quanto tale disposizione corrisponde alla minore energia.

Con il complesso d^4 sorge un problema, poiché il quarto elettrone potrebbe accedere a un orbitale t_{2g} dando la configurazione $t_{2g}^{\ 4}$, ma per farlo dovrebbe occupare un orbitale già occupato a metà, sperimentando pertanto una forte repulsione da parte dell'elettrone già presente (**4**). Per evitarlo potrebbe accedere a un orbitale e_g, dando origine alla configurazione $t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$ (**5**), ma ora sperimenterebbe una forte repulsione da parte dei ligandi. Quale delle due configurazioni corrisponda all'energia minore dipende dai ligandi presenti. Se Δ_O è grande (come accade per i ligandi a campo forte), la differenza di energia tra gli orbitali t_{2g} ed e_g sarà elevata, e la configurazione $t_{2g}^{\ 4}$ sarà caratterizzata da minore energia rispetto alla configurazione $t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$. Se, al contrario, Δ_O è piccola (come avviene per i ligandi a campo debole), sarà $t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$ ad avere la minore energia, e quindi il complesso la adotterà.

È utile notare che... la configurazione con un unico elettrone in un orbitale è scritta con l'apice 1, come in $t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$ e non $t_{2g}^{\ 3}e_g$.



ESEMPIO 9D.2 **La previsione della configurazione elettronica di un complesso**

Supponete di lavorare in un laboratorio dove si sintetizzano complessi di Mn e Fe. Avete creato un nuovo ligando e volete sapere quanto il campo forte o debole dei ligandi possa influenzare le proprietà del tuo nuovo complesso. Prevedete la configurazione elettronica di un complesso d^5 ottaedrico contenente (a) ligandi a campo forte e (b) ligandi a campo debole, e indicate caso per caso il numero degli elettroni spaiati.

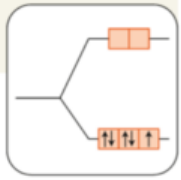
PREVISIONE (a) Nel caso di ligandi a campo forte, gli orbitali *d* sono molto separati energeticamente ed è probabile che gli elettroni si appaino negli orbitali di

energia minore il che si traduce nel minor numero possibile di elettroni spaiati. (b) Nel caso di ligandi a campo debole gli orbitali *d* hanno valori di energia vicini ed è probabile che gli elettroni occupino tutti gli orbitali vuoti il che si traduce nel maggior numero possibile di elettroni spaiati.

STRATEGIA Si aggiungono gli elettroni agli orbitali secondo il principio di costruzione della configurazione elettronica di un atomo così da ottenere la configurazione di minima energia.

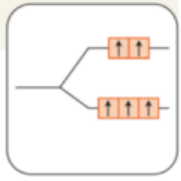
RISOLUZIONE

(a) Poiché Δ_O è grande, tutti e cinque gli elettroni occuperanno gli orbitali t_{2g} e, per farlo, quattro dovranno appaiarsi.



t_{2g}^{5}; 1 elettrone spaiato

(b) Poiché Δ_O è piccola, i cinque elettroni occuperanno altrettanti orbitali senza appaiarsi.



$t_{2g}^{3}e_g^{2}$; 5 elettroni spaiati

CONCLUSIONE Come previsto, il numero degli elettroni spaiati è maggiore per i ligandi a campo debole rispetto a quanto accade per i ligandi a campo forte.

Autoesame 9D.2A Prevedete la configurazione elettronica e il numero degli elettroni spaiati in un complesso ottaedrico d^6 che comprenda: (a) ligandi a campo forte; (b) ligandi a campo debole.

[*Risposta*: (a) t_{2g}^{6}, 0; (b) $t_{2g}^{4}e_g^{2}$, 4]

Autoesame 9D.2B Prevedete la configurazione elettronica e il numero degli elettroni spaiati in un complesso ottaedrico d^7 che comprenda: (a) ligandi a campo forte, (b) ligandi a campo debole.

Esercizi correlati 9D.7, 9D.8

La Tabella 9D.1 riporta le configurazioni da d^1 a d^{10} dei complessi ottaedrici, comprendendo le configurazioni alternative per quelli da d^4 a d^7. Un complesso d^N avente il massimo numero di spin è detto **complesso ad alto spin**. Complessi di questo tipo possono essere previsti nel caso di ligandi a campo debole, perché gli elettroni tendono facilmente a occupare sia gli orbitali t_{2g} sia gli

Tabella 9D.1

La configurazione elettronica dei complessi d^N

Numero di elettroni *d*	Configurazione		
	Complessi ottaedrici		Complessi tetraedrici
d^1	t_{2g}^{1}		e^1
d^2	t_{2g}^{2}		e^2
d^3	t_{2g}^{3}		$e^2t_2^{1}$
	Basso spin	Alto spin	
d^4	t_{2g}^{4}	$t_{2g}^{3}e_g^{1}$	$e^2t_2^{2}$
d^5	t_{2g}^{5}	$t_{2g}^{3}e_g^{2}$	$e^2t_2^{3}$
d^6	t_{2g}^{6}	$t_{2g}^{4}e_g^{2}$	$e^3t_2^{3}$
d^7	$t_{2g}^{6}e_g^{1}$	$t_{2g}^{5}e_g^{2}$	$e^4t_2^{3}$
d^8	$t_{2g}^{6}e_g^{2}$		$e^4t_2^{4}$
d^9	$t_{2g}^{6}e_g^{3}$		$e^4t_2^{5}$
d^{10}	$t_{2g}^{6}e_g^{4}$		$e^4t_2^{6}$

orbitali e_g, mantenendo i loro spin paralleli nel massimo numero possibile. Un caso d^N avente il numero minimo di spin paralleli è detto **complesso a basso spin**. Va previsto quando i ligandi sono a campo forte, perché in tal caso gli elettroni tenderanno a occupare gli orbitali t_{2g} fino a completarli, necessariamente appaiando gli spin. La serie spettrochimica permette quindi di fare le seguenti previsioni:

- se i ligandi sono a campo forte ci si aspetta un complesso a basso spin.
- se i ligandi sono a campo debole ci si aspetta un complesso ad alto spin.

Quasi sempre i complessi tetraedrici sono ad alto spin. Per questi complessi, come si è già detto, la separazione del campo dei ligandi è inferiore a quella ricorrente nei complessi ottaedrici, quindi, perfino se i ligandi sono classificati a campo forte in rapporto a questi ultimi, nei corrispondenti complessi tetraedrici la separazione è talmente piccola da rendere energeticamente accessibili gli orbitali t_{2g}.

La configurazione elettronica degli atomi e degli ioni dei metalli *d* nei complessi si ottiene applicando il principio di costruzione della configurazione elettronica di un atomo agli orbitali *d* e tenendo conto dell'entità della separazione del campo dei ligandi. Questa grandezza appare quantificata nella serie spettrochimica.

9D.3 Il colore dei complessi

La luce bianca scaturisce dall'insieme delle lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica comprese tra circa 400 nm (violetto) e circa 700 nm (rosso). Quando si sottraggono alcune di queste lunghezze d'onda da un raggio di luce bianca facendolo passare attraverso un campione, la luce emergente non appare più bianca. Se, per esempio, dalla luce bianca viene sottratta quella rossa, la componente che rimane apparirà verde. Al contrario, se si sottrae la componente verde la luce emergente avrà il colore rosso. Si usa dire che il rosso e il verde sono due **colori complementari** (Figura 9D.7); ognuno di essi è il colore che si ottiene dalla luce bianca quando l'altro viene rimosso.

La ruota dei colori nell'illustrazione può essere utilizzata per suggerire l'intervallo di lunghezze d'onda che il complesso assorbe (non necessariamente dove ha il suo massimo di assorbimento). Per esempio, se una sostanza appare blu (poniamo una soluzione di solfato di rame(II)), essa sta assorbendo l'arancione (580-620 nm). Se, d'altra parte, conosciamo la lunghezza d'onda (e, quindi, il colore) della luce assorbita da una sostanza, possiamo prevedere il colore della sostanza stessa, rifacendoci a quello complementare sulla ruota dei colori. Dato che $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ assorbe luce a 510 nm, che è giallo-verde, il complesso apparirà rosso-violetto (Figura 9D.8).

Riflessione Quale colore ci si può aspettare che abbia un complesso che assorbe la luce blu e violetta?

Poiché i ligandi a campo debole generano separazioni modeste, i complessi che li contengono assorbono radiazione di lunghezza d'onda elevata e bassa energia. Questa corrisponde alla luce rossa, perciò i complessi manifestano colore approssimativamente verde (Figura 9D.9). Se i ligandi sono a campo forte, la separazione che provocano è ampia, e quindi i loro complessi dovrebbero assorbire radiazione di bassa lunghezza d'onda ed energia elevata, che corrisponde all'estremità violetta dello spettro visibile. Complessi simili si mostreranno prevedibilmente colorati dall'arancione al giallo.

I colori che abbiamo citato derivano da **transizioni *d*-*d***, che vedono un elettrone eccitarsi da un orbitale *d* a un altro. In una **transizione a trasferimento di carica** l'elettrone si eccita da un ligando all'atomo metallico o viceversa. Spesso le transizioni a trasferimento di carica sono molto intense e peraltro, molto comunemente, sono la causa dei colori dei complessi dei metalli *d*, per esempio il violetto profondo degli ioni permanganato, MnO_4^- (Figura 9D.10).

L'assorbimento della luce visibile da parte di un complesso di un metallo del blocco *d* può essere utilizzata per misurare la loro concentrazione usando uno spettrofotometro (Tecniche principali 2).

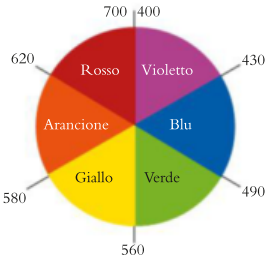


Figura 9D.7 Sulla ruota dei colori, il colore della luce assorbita è opposto al colore percepito. Per esempio, un complesso che assorbe la luce arancione appare blu.



Figura 9D.8 Assorbendo luce giallo-verde (di lunghezze d'onda prossime a 510 nm), $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ appare, in luce bianca, colorato in rosso-violetto.



Figura 9D.9 L'effetto sul colore ottenuto con ligandi a crescente campo di forza nel nichel(II) ottaedrico in soluzione acquosa (da sinistra a destra $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$). (© 1994 Richard Megna-Fundamental Photographs.)



Figura 9D.10 Nella transizione a trasferimento di carica da metallo a ligando un elettrone eccitato migra dal ligando all'atomo metallico centrale. Questo genere di transizione è responsabile dell'intensa colorazione violetta dello ione permanganato, MnO_4^-. (© 1994 Richard Megna-Fundamental Photographs.)

O L'assorbanza viene chiamata in certi casi «densità ottica» e il vecchio nome per il coefficiente di assorbimento è «coefficiente di estinzione».

A una certa lunghezza d'onda, l'**assorbanza**, A, di una soluzione è definita come il logaritmo (in base 10) del rapporto tra la luce incidente, I_0, e l'intensità della luce trasmessa attraverso il campione, I (Figura 9D.11):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (1)$$

La soluzione è contenuta in un tubo trasparente di sezione rettangolare chiamato «cuvetta». L'assorbanza è proporzionale al cammino ottico attraverso la soluzione, L, e alla concentrazione molare del complesso, c (cioè $A \propto Lc$). Il coefficiente di proporzionalità si scrive ε (epsilon) e viene chiamato **coefficiente di assorbimento molare.**

$$A = \varepsilon Lc \qquad (2)$$

La relazione si scrive spesso in termini delle intensità sostituendo la definizione di A e prendendo l'antilogaritmo (elevando alla 10^x in questo caso) da entrambi i lati

$$I = I_0 10^{-\varepsilon Lc} \qquad (3)$$

Questa formula della relazione si chiama **Legge di Beer**. Esso mostra che la luce trasmessa diminuisce velocemente con la distanza percorsa dalla luce: raddoppiando la distanza l'intensità della luce trasmessa si riduce di un fattore 100. Il coefficiente di assorbimento molare è caratteristico di ogni composto e dipende dalla lunghezza d'onda della luce incidente.

Secondo l'Equazione 2 un grafico dell'assorbanza in funzione della concentrazione molare del complesso è una linea retta con un'inclinazione εL, così ε può essere determinato per la lunghezza d'onda utilizzata. Data ε l'assorbanza misurata di una soluzione, essa può essere utilizzata per determinare la concentrazione di una molecola nel campione. Questa tecnica, chiamata spettrofotometria, è usata comunemente in chimica analitica.

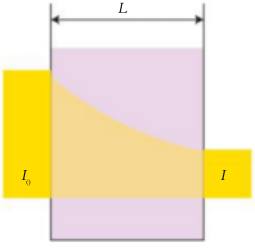


Figura 9D.11. L'assorbanza di un campione con lunghezza L è $A = \log(I_0/I)$ dove I_0 e I sono la luce incidente e trasmessa, rispettivamente.

ESEMPIO 9D.3 **Determinazione della costante di formazione per un complesso di un metallo del blocco *d***

State analizzando campioni d'acqua da un fiume e volete usare il colore rosso intenso del $Fe(SCN)^{2+}$ per misurare la concentrazione di Fe^{3+}. Dovete conoscere la costante di formazione (Capitolo 6I) per questo complesso per determinare la concentrazione di Fe^{3+}.

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \longrightarrow Fe(SCN)^{2+}(aq) \qquad K_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

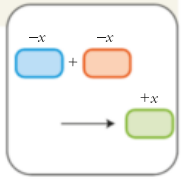
Il coefficiente di assorbimento molare, ε, per $Fe(SCN)^{2+}$ a 457 nm è $4{,}8 \times 10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1}. Una soluzione è stata preparata con una concentrazione iniziale di Fe^{3+} e SCN^- di 0,30 e 0,20 mmol·L^{-1}, rispettivamente. La soluzione risultante ha un'assorbanza a 457 nm di 0,0474 in una cuvetta con cammino ottico di 1 cm. Determinate la costante di formazione, K_f, per $Fe(SCN)^{2+}$.

STRATEGIA Si costruisce la tabella degli equilibri come descritto nell'inserto «In pratica…» 5H.1 e si usa quindi la legge di Beer per determinare la concentrazione di $Fe(SCN)^{2+}$ all'equilibrio. Si trovano poi le concentrazioni all'equilibrio di Fe^{3+} e SCN^- da inserire nell'equazione per determinare K_f.

RISOLUZIONE

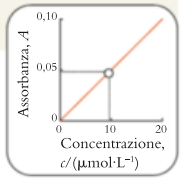
Prima di tutto si costruisce la tabella con tutte le concentrazioni in mmol per litro.

	Fe^{3+}	SCN^-	$Fe(SCN)^{2+}$
Concentrazione iniziale	0,30	0,20	0
Variazione della concentrazione	$-x$	$-x$	$+x$
Concentrazione all'equilibrio	$0,30 - x$	$0,20 - x$	x



Per determinare la concentrazione all'equilibrio di $Fe(SCN)^{2+}$ si usa l'Equazione 2 nella forma $c = A/L\varepsilon$.

$$c = \frac{0,0474}{(1,00\text{ cm}) \times (4,8 \times 10^3\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})}$$
$$= 9,87\ldots \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,00987\ldots\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Questo valore corrisponde al valore di x nella tabella delle concentrazioni (della terza colonna e ultima riga).

Dall'ultima riga della tabella segue che

$$[Fe^{3+}] = 0,30 - 0,00987\ldots\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,29\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$= 2,9 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[SCN^-] = 0,20 - 0,00987\ldots\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,19\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$= 1,9 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-}$$
$$[Fe(SCN)^{2+}] = 0,00987\ldots\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 9,87\ldots \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Sostituendo i valori numerici delle concentrazioni di equilibrio nell'espressione di K_f si ottiene

$$K_f = \frac{9,87\ldots \times 10^{-6}}{(2,9 \times 10^{-4}) \times (1,9 \times 10^{-4})} = 180$$

Autoesame 9D.3A Le concentrazioni delle soluzioni dello ione violetto del permanganato sono spesso determinate spettroscopicamente. Se una cuvetta di cammino ottico di 1,00 cm contenente una soluzione di $KMnO_4$ ha un'assorbanza di 0,398 a 525 nm, calcolate la concentrazione di MnO_4^- sapendo che il coefficiente di assorbimento molare a 525 nm è 2455 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

[*Risposta*: $[MnO_4^-] = 0,162\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Autoesame 9D.3B Calcolate il coefficiente di assorbimento molare dell'ossiemoglobina umana sapendo che una soluzione 4,15 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in una cuvetta di 1,00 cm ha un'assorbanza di 0,531 a 415 nm.

Esercizi correlati 9D.11, 9D.12

Le transizioni che avvengono nei complessi tra orbitali *d*, o tra ligandi e atomo metallico, generano il colore; la lunghezza d'onda delle transizioni *d*-*d* può essere correlata con l'entità della separazione del campo dei ligandi. L'assorbanza di un composto in una soluzione è proporzionale alla sua concentrazione molare. La legge di Beer può essere usata per determinare la concentrazione dei soluti.

9D.4 Le proprietà magnetiche dei complessi

Una sostanza dotata di elettroni spaiati è paramagnetica e viene perciò attratta nel campo magnetico (Scheda 2G.2). Una sostanza priva di elettroni spaiati è diamagnetica e viene espulsa dal campo. Molti complessi dei metalli *d*, contenendo elettroni spaiati, sono paramagnetici. Poiché un complesso d^N ad alto spin contiene più elettroni spaiati di uno a basso spin, il primo sarà dunque più intensamente paramagnetico del secondo pur avendo lo stesso numero di elet-

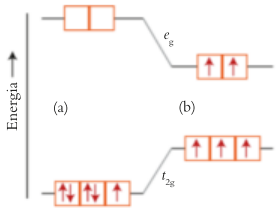


Figura 9D.12 (a) Un ligando a campo forte è suscettibile di dar luogo a un complesso a basso spin (nella fattispecie la configurazione è quella di Fe^{3+}). (b) L'introduzione di ligandi a campo debole determina, con ogni probabilità, un complesso ad alto spin.

troni. La natura di alto o basso spin del complesso dipende dai ligandi presenti. I complessi da d^4 a d^7 con ligandi a campo forte hanno energie di separazione elevate e di conseguenza presentano basso spin e sono diamagnetici o solo debolmente paramagnetici (**Figura 9D.12**). I complessi da d^4 a d^7 con ligandi a campo debole hanno una modesta separazione energetica tra gli orbitali t_{2g} ed e_g, quindi tendono ad avere alto spin e a essere fortemente paramagnetici.

ESEMPIO 9D.4 **La previsione delle proprietà magnetiche di un complesso**

Supponete di essere ingegneri che studiano i materiali per la fabbricazione di dischi rigidi per il computer. Avete bisogno di predire le proprietà magnetiche dei complessi di ferro su cui state facendo ricerca. Confrontate le proprietà magnetiche di (a) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ e (b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

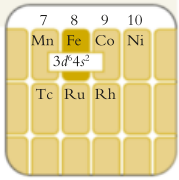
PREVISIONE Poiché H_2O è un ligando a campo debole, per i suoi complessi ci si aspetta il massimo numero di elettroni spaiati, quindi alto spin e proprietà paramagnetiche. Lo ione CN^- è un ligando a campo forte per cui è molto probabile che i suoi complessi abbiano basso spin e proprietà diamagnetiche.

STRATEGIA Per prevedere le proprietà magnetiche di un complesso è necessario conoscere sia il numero degli elettroni sull'atomo o ione centrale sia la posizione dei ligandi nella serie spettrochimica. In base a quest'ultima informazione si stabilisce se si tratta di ligandi a campo debole o forte. Quindi si determina se il complesso è ad alto o a basso spin.

RISOLUZIONE

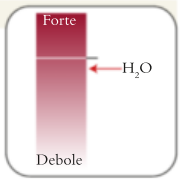
(a) Si determina il numero degli elettroni *d*.

Lo ione Fe^{2+} è uno ione d^6.



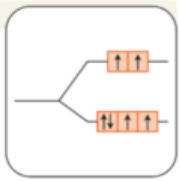
Si classificano i ligandi in base alla loro forza.

H_2O è un ligando a campo debole.



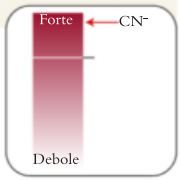
Per un ligando a campo debole si prevede una configurazione ad alto spin $t_{2g}^4 e_g^2$.

$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ avrà 4 elettroni spaiati e quindi sarà paramagnetico.

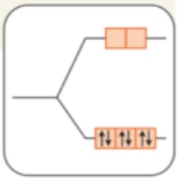


(b) Si classificano i ligandi in base alla loro forza.

CN^- è un ligando a campo forte.



Come notato prima, lo ione Fe^{2+} è uno ione d^6. Per un ligando a campo forte si prevede una configurazione a basso spin $t_{2g}{}^6$.



$[Fe(CN)_6]^{4-}$ non avrà elettroni spaiati e quindi sarà diamagnetico.

CONCLUSIONE Come previsto l'aquocomplesso è paramagnetico mentre il cianocomplesso è diamagnetico.

Autoesame 9D.4A Quale mutamento di proprietà magnetiche si può prevedere sostituendo i ligandi NO_2^- di un complesso ottaedrico con altrettanti ioni Cl^- in (a) un complesso d^6; (b) un complesso d^3?

[*Risposta*: (a) Il complesso diviene paramagnetico; (b) le proprietà magnetiche non si modificano]

Autoesame 9D.4B Confrontate le proprietà magnetiche di $[Ni(en)_3]^{2+}$ con quelle di $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

Esercizi correlati 9D.13, 9D.14, 9D.21, 9D.22

La proprietà magnetiche di un complesso dipendono dall'entità della separazione del campo dei ligandi. I ligandi a campo forte tendono a costituire complessi a basso spin, debolmente paramagnetici; i ligandi a campo debole tendono a costituire complessi ad alto spin, fortemente paramagnetici.

9D.5 La teoria del campo dei ligandi

La teoria del campo cristallino si basa su un modello molto primitivo del legame. Occorre considerare che i ligandi non sono affatto cariche puntiformi, bensì molecole o ioni. La teoria lascia inoltre senza risposta molti interrogativi. Perché, per esempio, la molecola elettricamente neutra CO è un ligando a campo forte, mentre lo ione negativo Cl^- è a campo debole?

Per affinare il modello del legame nei complessi i chimici si sono rivolti alla teoria generale del legame chimico: la teoria degli orbitali molecolari (Capitolo 2G). La **teoria del campo dei ligandi** descrive il legame nei complessi rifacendosi agli orbitali molecolari costruiti tra gli orbitali *d* dell'atomo metallico centrale e gli orbitali dei ligandi. Contrariamente alla teoria del campo cristallino, che presuppone la natura ionica del legame, quella del campo dei ligandi assume che i ligandi siano congiunti con l'atomo o ione centrale da legami covalenti. Come vedremo, buona parte di quanto si è discusso a proposito del campo cristallino si può trasporre nella teoria del campo dei ligandi: l'unica differenza fondamentale è l'origine della separazione del campo dei ligandi.

Per descrivere la struttura elettronica di un complesso cominciamo con il definire gli orbitali molecolari in base a quelli atomici disponibili nel complesso, proprio come faremmo con una comune molecola. Consideriamo un complesso ottaedrico di un metallo *d* del periodo 4, per esempio il ferro, il cobalto o il rame. Occorre considerare i nove orbitali 4*s*, 4*p* e 3*d* dello ione metallico centrale, perché hanno tutti energia comparabile. Per semplificare la discussione useremo un solo orbitale atomico per ciascun ligando. Per esempio, per il ligando Cl^- utilizzeremo l'orbitale Cl3*p* diretto verso l'atomo metallico; nel caso di NH_3 utilizzeremo l'orbitale sp^3 della coppia solitaria dell'atomo di azoto. I sei orbitali dei ligandi del complesso ottaedrico si rappresentano mediante i lobi a forma di lacrima della Figura 9D.13. Ognuno di essi gode di simmetria cilindrica intorno all'asse metallo-ligando e quindi è pronto a formare un orbitale σ.

Vi sono 9 orbitali sull'atomo del metallo e 6 sui ligandi: 15 in tutto. Ci si può attendere, perciò, che si formino 15 orbitali molecolari: 6 leganti, 6 antileganti e 3 non leganti. Il diagramma energetico dei 15 orbitali è rappresentato nella Figura 9D.14, insieme con i contrassegni a essi comunemente attribuiti. Si noti nella Figura 9D.14 che gli orbitali t_{2g} non hanno partner compatibili tra i ligandi: non ci sono ligandi che si abbinano con essi. Per questo motivo questi tre orbitali saranno nel complesso non leganti, mentre gli orbitali e_g sono antileganti.

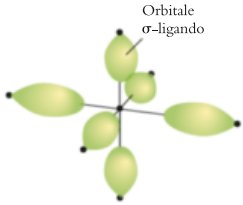


Figura 9D.13. I lobi a forma di lacrima rappresentano i sei orbitali atomici dei ligandi che sono usati per costruire il legame molecolare ottaedrico secondo la teoria del campo dei ligandi. Possono rappresentare orbitali *s*- o *p*- o ibridi dei due tipi.

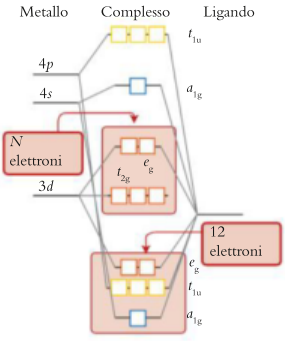


Figura 9D.14 Il diagramma energetico degli orbitali molecolari per un complesso ottaedrico. I 12 elettroni forniti dai sei leganti trovano posto nei sei orbitali minori, che sono tutti leganti. Gli *N* elettroni *d* forniti dall'atomo o dallo ione metallico centrale accedono agli orbitali inclusi nel riquadro centrale. La separazione del campo dei ligandi è l'intervallo di energia tra orbitali non leganti (t_{2g}) e antileganti (e_g) dentro il riquadro.

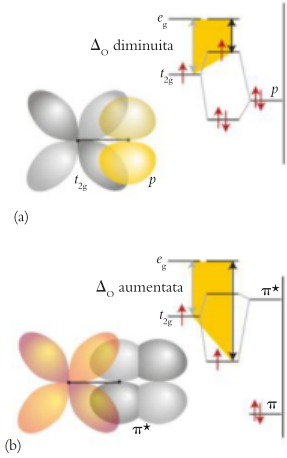


Figura 9D.15 Gli effetti dell'esistenza del legame π sulla teoria del campo dei ligandi. (a) In questo caso l'orbitale *p* occupato del ligando ha energia simile a quella dell'orbitale t_{2g} del metallo del blocco *d* e si sovrappone a essi formando combinazioni di legame e antilegame. La separazione di energia del campo del ligando è quindi ridotta. (b) In questo caso sono gli orbitali non occupati π^* del ligando ad avere energia simile a quella dell'orbitale t_{2g} del metallo del blocco *d* sovrapponendosi a essi formando combinazioni di legame e antilegame. La separazione di energia del campo del ligando è questa volta aumentata.

Ora procederemo esattamente come nel caso delle molecole biatomiche (Capitolo 2G): ci baseremo sul principio di costruzione della configurazione elettronica per elaborare la configurazione dello stato fondamentale. Contiamo, per cominciare, gli elettroni disponibili. In un complesso d^N, *N* elettroni provengono dal metallo; ciascun orbitale del ligando (base di Lewis) fornisce 2 elettroni, quindi dai ligandi provengono 12 elettroni: in tutto $12 + N$. I primi 12 vanno a completare i sei orbitali leganti, il che lascia da sistemare *N* elettroni negli orbitali non leganti e antileganti. A questo punto notiamo che gli orbitali immediatamente disponibili (quelli nel riquadro rosso più in alto della Figura 9D.14) sono disposti secondo il medesimo schema già visto nella teoria del campo cristallino. L'unica differenza è che ora, nella teoria del campo dei ligandi, riconosciamo i 3 t_{2g} come non leganti e i 2 e_g come antileganti tra metallo e ligandi. In altre parole:

- la separazione del campo di ligandi può essere identificata con l'intervallo energetico tra orbitali non leganti e orbitali antileganti costruiti con gli orbitali *d*.

I restanti 4 orbitali sono orbitali antileganti ad alta energia comunemente non accessibili agli elettroni.

Da questo momento l'analisi coinciderà con quella della teoria del campo cristallino. L'ordine di accesso ai due insiemi di orbitali è esattamente lo stesso che nella teoria del campo cristallino, e identica è la discussione delle proprietà ottiche e magnetiche. Se la separazione è grande, si riempiono per primi i t_{2g} e si può prevedere un complesso a basso spin, altrimenti saranno occupati gli e_g prima che cominci l'appaiamento nei t_{2g}, e si può prevedere un complesso ad alto spin.

Pur ponendo la discussione su basi più solide, la teoria del campo dei ligandi non ha ancora spiegato gli interrogativi rimasti aperti della teoria del campo cristallino. In particolare, perché CO è un ligando a campo forte? Perché Cl^- è a campo debole, a dispetto della carica negativa?

È necessario elaborare il modello considerando gli effetti degli altri orbitali dei ligandi. Costruendo gli orbitali molecolari avevamo preso in considerazione solo gli orbitali dei ligandi che puntavano direttamente verso l'atomo centrale formando orbitali di legame e antilegame σ. I ligandi, però, dispongono anche di orbitali perpendicolari all'asse metallo-ligando, e si può prevedere che questi diano luogo a orbitali π leganti e antileganti. Come mostra la **Figura 9D.15**, un orbitale *p* del ligando, perpendicolare all'asse del legame metallo-ligando, è in grado di sovrapporsi a uno degli orbitali t_{2g}, producendo due nuovi orbitali molecolari, uno legante e l'altro antilegante. L'orbitale legante risultante si colloca al di sotto dell'energia degli originali orbitali t_{2g}, mentre l'antilegante si colloca al di sopra.

Se il ligando è Cl^-, l'orbitale Cl3*p* utilizzato per costruire l'orbitale π metallo-ligando è completo. Esso fornisce due elettroni, che occupano la combinazione metallo-ligando legante come nella Figura 9D.15a. Gli *N* elettroni *d* del metallo devono perciò occupare la combinazione metallo-ligando *antilegante*. Dato che questo orbitale molecolare ha energia superiore a quella dei t_{2g} originali, la separazione del campo di ligandi diminuisce grazie al legame π. Ci si rende conto che, nonostante la carica negativa, Cl^- può comportarsi da ligando a campo debole.

Supponiamo, ora, che il ligando sia CO. L'orbitale che in questo caso si sovrappone agli orbitali t_{2g} del metallo sarà o l'orbitale π totalmente legante o l'orbitale $\pi^\star$ antilegante vuoto della molecola. Si constata che quest'ultimo ha energia più prossima a quella degli orbitali del metallo, per cui ha il ruolo dominante nella formazione del legame con il metallo, come, per esempio, nella Figura 9D.15b. Non vi sono elettroni provenienti dal ligando che occorra sistemare, perché l'orbitale $\pi^\star$ è vuoto. Gli *N* elettroni *d*, dunque, accederanno alla combinazione metallo-ligando *legante*. Essendo questo nuovo orbitale molecolare di energia inferiore rispetto agli originali t_{2g}, la separazione del campo di ligandi viene aumentata dal legame π, e CO risulta un ligando a campo forte, nonostante sia elettricamente neutro.

In base alla teoria del campo dei ligandi la separazione del campo di ligandi coincide con l'intervallo di energia tra gli orbitali molecolari non leganti e antileganti costruiti principalmente a partire dagli orbitali *d*. Quando è possibile il legame π, la separazione del campo dei ligandi diminuisce se il ligando fornisce elettroni π e aumenta se esso non li fornisce.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato come la teoria del campo cristallino e la più sofisticata teoria del campo dei ligandi possano essere usate per descrivere la configurazione elettronica dei complessi dei metalli del blocco *d*, così come le loro proprietà ottiche e magnetiche. Avete appreso che i ligandi a campo forte formano complessi a basso spin e che ligandi a campo debole formano complessi ad alto spin. Avete anche visto come determinare la costante di formazione di un complesso dei metalli del blocco *d*.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Determinare la separazione del campo dei ligandi in base alla lunghezza d'onda assorbita dal complesso (Esempio 9D.1).
- ☐ **2.** In base alla serie spettrochimica prevedere l'effetto di un ligando sul colore, sulla configurazione elettronica e sulle proprietà magnetiche di un complesso d (Esempi 9D.2 e 9D.4).
- ☐ **3.** Determinare la costante di formazione di un complesso dei metalli del blocco *d* (Esempio 9D.3).
- ☐ **4.** Illustrare il legame nei complessi dei metalli *d* sulla base della teoria del campo dei ligandi e giustificare la classificazione dei ligandi come ligandi a campo forte o a campo debole (Paragrafo. 9D.5).

CAPITOLO 9D Esercizi

9D.1 Determinate il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno dei seguenti ioni metallici: (a) Ti^{2+}; (b) Tc^{2+}; (c) Ir^{+}; (d) Ag^{+}; (e) Y^{3+}; (f) Zn^{2+}.

9D.2 Determinate il numero degli elettroni di valenza presenti in ognuno dei seguenti ioni metallici: (a) Co^{2+}; (b) Mo^{4+}; (c) Ru^{4+}; (d) Pt^{2+}; (e) Os^{3+}; (f) V^{3+}.

9D.3 Tracciate un diagramma energetico degli orbitali (come quelli della Figura 9D.3 e della Figura 9D.5) che mostri la configurazione degli elettroni *d* sullo ione metallico in ognuno dei complessi seguenti: (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (b) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraedrico); (c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$; (d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Prevedete per ciascun complesso il numero degli elettroni spaiati.

9D.4 Tracciate un diagramma energetico degli orbitali (come quelli della Figura 9D.3 e della Figura 9D.5) che mostri la configurazione degli elettroni *d* sullo ione metallico in ognuno dei complessi seguenti: (a) $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$; (b) $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraedrico); (c) $[Co(CN)_6]^{3-}$; (d) $[CoF_6]^{3-}$. Prevedete per ciascun complesso il numero degli elettroni spaiati.

9D.5 Le soluzioni di $[V(OH_2)_6]^{3+}$ sono verdi e assorbono la luce di lunghezza d'onda 560 nm. Qual è la separazione di energia del campo del ligando del complesso in kJ per mole?

9D.6 Le soluzioni di $[V(OH_2)_6]^{2+}$ sono lilla e assorbono la luce di lunghezza d'onda 806 nm. Qual è la separazione di energia del campo del ligando del complesso in kJ per mole?

9D.7 I complessi (a) $[Co(en)_3]^{3+}$ e (b) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ possiedono configurazione elettronica a basso spin. Quanti elettroni spaiati, eventualmente, contiene ciascun complesso?

9D.8 I complessi (a) $[RhF_6]^{3-}$ e (b) $[Ni(ox)_3]^{4-}$ possiedono configurazione elettronica ad alto spin. Quanti elettroni spaiati contiene ciascun complesso?

9D.9 Spiegate la differenza tra un ligando a campo debole e uno a campo forte. Quali misure possono servire a classificarli in tal senso?

9D.10 Illustrate i cambiamenti che possono aver luogo nelle proprietà di un composto sostituendo ligandi a campo debole con altri a campo forte.

9D.11 La concentrazione totale della forma *cis* e *trans* di $[CoCl(en)_2SCN]^{+}$ in soluzione può essere ottenuta a 540 nm dove entrambi gli isomeri hanno $\varepsilon = 175\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}cm^{-1}$. In un esperimento l'assorbanza di una soluzione di isomeri in una cuvetta con lunghezza ottica 1,00 cm era 0,262 a 540 nm. Qual era la concentrazione totale in soluzione di $[CoCl(en)_2SCN]^{+}$?

9D.11 Il ferro nel siero sanguigno può essere misurato riducendolo a Fe^{2+} e facendolo reagire con la ferrozina formando $[Fe(ferrozina)_3]^{4-}$, un complesso violetto con un picco di assorbanza a 562 nm. Il coefficiente di assorbimento molare ε per il complesso a 562 nm è $2{,}79 \times 10^4\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}cm^{-1}$. Una soluzione dello ione complesso ha un'assorbanza a 562 nm di 0,703 in una cuvetta di lunghezza ottica di 2 cm. Determinate la concentrazione di $[Fe(ferrozina)_3]^{4-}$ in soluzione.

9D.13 Spiegate perché lo ione paramagnetico $[Fe(CN)_6]^{3-}$ per riduzione genera lo ione diamagnetico $[Fe(CN)_6]^{4-}$, mentre lo ione paramagnetico $[FeCl_4]^{-}$ per riduzione genera lo ione $[FeCl_4]^{2-}$, anch'esso paramagnetico.

9D.14 Spiegate perché lo ione paramagnetico $[Co(CN)_6]^{4-}$ per ossidazione genera lo ione diamagnetico $[Co(CN)_6]^{3-}$, mentre lo ione paramagnetico $[Co(ox)_3]^{4-}$ per ossidazione genera lo ione $[Co(ox)_3]^{3-}$, anch'esso paramagnetico.

9D.15 Uno dei due complessi (a) $[CoF_6]^{3-}$ e (b) $[Co(en)_3]^{3+}$ si presenta giallo, l'altro blu. Assegnate a ciascuno il rispettivo colore e spiegate la scelta.

9D.16 Quale dei complessi $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ e $[Cu(Br_6)]^{4-}$ assorbe a lunghezza d'onda maggiore?

9D.17 Il complesso $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ presenta separazione del campo dei ligandi 209 $kJ \cdot mol^{-1}$ e forma soluzioni violette. Qual è la lunghezza d'onda e quale il colore della luce assorbita?

9D.18 Il complesso $[Ti(Cl)_6]^{3-}$ presenta separazione del campo dei ligandi 160 $kJ \cdot mol^{-1}$ e forma soluzioni arancioni. Qual è la lunghezza d'onda e quale il colore della luce assorbita?

9D.19 Il complesso $[Co(CN)_6]^{3-}$ è giallo pallido. (a) Quanti elettroni spaiati sono presenti nel complesso? (b) Se le molecole di ammoniaca rimpiazzassero gli ioni cianuro come ligandi, la lunghezza d'onda della radiazione assorbita risulterebbe maggiore o minore?

9D.20 In soluzione acquosa l'acqua compete efficacemente con gli ioni bromuro ai fini della coordinazione con ioni Cu^{2+}. La specie predominante è lo ione esaquorame(II). In presenza di elevate concentrazioni di ioni bromuro, però, la soluzione diviene violetto cupo, colore che è dovuto alla presenza di ioni tetrabromocuprato(II), tetraedrici. Il processo può invertirsi, e la soluzione diventa nuovamente di colore azzurro pallido dopo diluizione in acqua. (a) Scrivete la formula dei due ioni complessi formati da Cu(II). (b) È prevedibile il viraggio dal violetto all'azzurro pallido per effetto della diluizione? Spiegate perché.

9D.21 Suggerite il motivo per il quale gli ioni $Zn^{2+}(aq)$ sono incolori. Ritenete che i composti dello zinco debbano essere paramagnetici? Spiegate perché.

9D.22 Suggerite la ragione per la quale i composti di rame(II) sono spesso colorati, mentre quelli di rame(I) sono incolori. Quale dei due numeri di ossidazione corrisponde a composti paramagnetici?

9D.23 (a) Stimate la separazione del campo dei ligandi in relazione a (I) $[CrCl_6]^{3-}$ (λ_{max} = 740 nm); (II) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (λ_{max} = 460 nm); (III) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ (λ_{max} = 575 nm), dove λ_{max} è la lunghezza d'onda della luce più intensamente assorbita). (b) Ordinate i ligandi in ordine crescente di forza del campo dei ligandi.

9D.24 (a) Stimate la separazione del campo dei ligandi in relazione a (a) $[CoF_6]^{3-}$ (λ_{max} = 700 nm); (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (λ_{max} = 435 nm); (III) $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ (λ_{max} = 540 nm), dove λ_{max} è la lunghezza d'onda della luce più intensamente assorbita. (b) Ordinate i ligandi in ordine crescente di forza del campo dei ligandi.

9D.25 Quali orbitali *d* dello ione metallico servono a formare legami σ tra ioni metallici ottaedrici e ligandi?

9D.26 Quali orbitali *d* dello ione metallico servono a formare legami π tra ioni metallici e ligandi in complessi ottaedrici?

9D.27 Comunemente i ligandi capaci di interagire con un centro metallico formando legami π sono definiti *acidi* π oppure *basi* π, definizioni simili a quelle usate per gli acidi e per le basi di Lewis. Un acido π è un ligando atto ad accettare elettroni utilizzando orbitali di tipo π, mentre con lo stesso mezzo una base π dona elettroni. (a) Rifacendovi a queste definizioni, classificate i seguenti ligandi come acidi o basi π o nessuna delle due specie: (a) CN^-; (b) Cl^-; (c) H_2O; (d) en. (b) Disponeteli in ordine crescente di separazione del campo dei ligandi.

9D.28 (a) Classificate i seguenti ligandi come acidi o basi π o nessuna delle due specie (vedi Esercizio 9D.27): (I) NH_3; (II) ox; (III) F^-; (d) CO. (b) Disponeteli in ordine crescente di separazione del campo dei ligandi.

9D.29 (a) È preferibile descrivere gli orbitali t_{2g} di $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ come (I) leganti; (II) antileganti o (III) non leganti? (b) Spiegate come siete giunti alla conclusione.

9D.30 (a) È preferibile descrivere gli orbitali t_{2g} di $[Fe(CN)_6]^{3-}$ come (I) leganti; (II) antileganti o (III) non leganti? (b) Spiegate come siete giunti alla conclusione.

9D.31 (a) È preferibile descrivere gli orbitali e_g di $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ come (I) leganti; (II) antileganti o (III) non leganti? (b) Spiegate come siete giunti alla conclusione.

9D.32 (a) È preferibile descrivere gli orbitali t_{2g} di $[CoF_6]^{3-}$ come (I) leganti; (II) antileganti o (III) non leganti? (b) Spiegate come siete giunti alla conclusione.

9D.33 In base ai concetti della teoria del campo dei ligandi spiegate perché l'acqua è un ligando a campo più debole rispetto all'ammoniaca.

9D.34 In base ai concetti della teoria del campo dei ligandi spiegate perché l'etilendiammina è un ligando a campo più debole rispetto a CO.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 9.

FOCUS 9 Esempio integrato online

Siete chimici organici interessati all'impatto dei vari ligandi sulle proprietà dei complessi dei metalli di transizione. Per esplorare questi cambiamenti in modo sistematico avete preparato una serie di complessi ottaedrici del cobalto(II) della forma $[Co(NH_3)_5X]^{n+}$ con X = Cl^-, NH_3, H_2O, $\underline{N}O_2^-$ e $N\underline{O}_2^-$. Dopo aver preparato le soluzioni acquose di ogni composto la lunghezza d'onda con il picco di assorbanza λ_{max} è stata identificata ed è riportata qui sotto

Complesso	λ_{max}/nm
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	530
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475
$[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$	495
$[Co(NH_3)_5\underline{O}NO]^{2+}$	485
$[Co(NH_3)_5\underline{N}O_2]^{2+}$	460

(a) Denominate lo ione $[Co(NH_3)_5\,\underline{N}O_2]^{2+}$. (b) Calcolate la separazione del campo dei ligandi per $[Co(NH_3)_5OH_2]^{2+}$. (c) Prevedete il colore di una soluzione acquosa di $[Co(NH_3)_5\underline{O}NO_2]^{2+}$. (d) Sulla base delle informazioni fornite, posizionate i ligandi (Cl^-, NH_3, H_2O, $\underline{N}O_2^-$, e $N\underline{O}_2^-$) in modo da aumentare la separazione del campo. (e) Disegnate il diagramma della separazione del campo cristallino per $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, indicate se si tratta di un complesso ad alto spin o a basso spin e stabilite se è diamagnetico o paramagnetico. (f) Quali ioni, tra quelli preparati in questo studio, possono avere un effetto significativo sul pH di una soluzione acquosa?

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 9 Esercizi

9.1 $Cr(OH)_3$ è molto insolubile in acqua, perciò, per determinarne il K_{ps}, occorre rifarsi alle misure elettrochimiche. Sapendo che la riduzione di $Cr(OH)_3$(s) a Cr(s) e ioni ossidrile presenta il potenziale standard di −1,34 V, calcolate il prodotto di solubilità di $Cr(OH)_3$.

9.2 Lo ione complesso $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ si forma in una soluzione contenente NH_3(aq) 0,016 mol·L^{-1} e Ni^{2+}(aq) 0,015 mol·L^{-1} . Se la sua costante di formazione del complesso è $1{,}0 \times 10^9$, quali sono le concentrazioni molari di equilibrio?

9.3 (a) Disegnate tutti i possibili isomeri del complesso quadrato planare $[PtBrCl(NH_3)_2]$ e denominateli. (b) Come può servire l'esistenza di tali isomeri a dimostrare che il complesso è planare e non tetraedrico?

9.4 Disegnate la struttura degli isomeri di $[CrBrClI(NH_3)_3]$. Quali isomeri sono chirali?

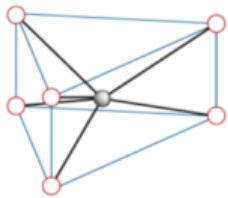
9.5 Suggerite un saggio di natura chimica per distinguere (a) $[Ni(SO_4)(en)_2]Cl_2$ da $[NiCl_2(en)_2]SO_4$; (b) $[NiI_2(en)_2]Cl_2$ da $[NiCl_2(en)_2]I_2$.

9.6 I complessi a bipiramide triangolare, che vedono lo ione metallico attorniato da cinque ligandi, sono più rari di quelli ottaedrici o tetraedrici, tuttavia se ne conoscono parecchi. I complessi a bipiramide triangolare di formula MX_3Y_2 esibiscono l'isomeria? In caso affermativo, di quale isomeria si può trattare?

9.7 (a) Tracciate il diagramma energetico degli orbitali relativo a $[MnCl_6]^{4-}$ e a $[Mn(CN)_6]^{4-}$. (b) Quanti elettroni spaiati figurano in ciascun complesso? (c) Quale dei due assorbe a lunghezza d'onda maggiore? Spiegate.

9.8 (a) In termini generali i ligandi acidi π (vedi Esercizio 9D.27) sono a campo forte o a campo debole? (b) In termini generali i ligandi basici π sono a campo forte o a campo debole?

9.9 La struttura prismatica trigonale mostrata nel seguito è stata proposta per il complesso $[CoCl_2(NH_3)_4]$. Giustificate tale assegnazione in base al fatto che per il complesso sono possibili due soli isomeri.

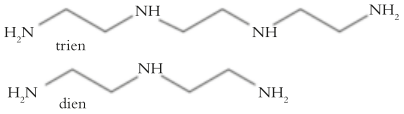


9.10 Per il complesso è stata proposta la struttura esagonale piana $[CrCl_3(NH_3)_3]$. Giustificate tale assegnazione in base al fatto che per il complesso sono possibili due soli isomeri.

9.11 Prima che si determinasse la struttura dei complessi ottaedrici si ricorreva a vari mezzi per spiegare il fatto che gli ioni dei metalli di transizione possono legarsi a un numero di ligandi superiore a quello prevedibile in base alla carica elettrica. Per esempio, Co^{3+} si congiunge con sei ligandi anziché con tre soltanto. Una delle prime teorie tentava di spiegare tale comportamento supponendo che, una volta connessi i primi tre ligandi con lo ione di carica +3, gli altri si congiungessero con i ligandi già sistemati, costituendo una catena di ligandi. In questo modo il composto $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, che oggi sappiamo possedere struttura ottaedrica, sarebbe stato descritto come $Co(NH_3—NH_3—Cl)_3$. Dimostrate che tale ipotesi non concorda con almeno due proprietà dei composti di coordinazione.

© 978-8808-32097-1

9.12 Quanti anelli chelati sono presenti in (a) $[Ru(ox)_3]^{3-}$; (b) $[Fe(trien)]^{3+}$ (trien = trietilentretrammina); (c) $Cu(dien)_2]^{2+}$?



9.13 Suggerite per un complesso quadrato la forma che assumerebbe il diagramma energetico degli orbitali e discutete l'applicazione del principio di costruzione della configurazione elettronica. *Suggerimento*: l'orbitale d_{z^2} possiede densità elettronica maggiore nel piano *xy* rispetto agli orbitali d_{zx} e d_{xy}, ma minore rispetto all'orbitale d_{xy}.

9.14 I complessi del nichel(II) con ligandi a campo debole come lo ione bromuro hanno geometria ottaedrica, mentre i complessi del nichel(II) con ligandi a campo forte hanno geometria piana quadrata. Spiegate perché (vedi Esercizio 9.13).

9.15 In un enzima contenente nichel, vari gruppi di atomi formano un complesso con il metallo che si trova nello stato di ossidazione +2 ed è privo di elettroni spaiati. Qual è la geometria più probabile del complesso del Ni^{2+}: (a) ottaedrica; (b) tetraedrica; (c) quadrata planare (vedi Esercizio 9.13)? Giustificate la risposta costruendo il diagramma energetico degli orbitali dello ione.

9.16 Sussiste una correlazione tra la forza del campo dei ligandi di F^-, Cl^-, Br^- e I^- e l'elettronegatività degli alogeni? In questo caso la teoria del campo dei ligandi spiega la correlazione? Giustificate la risposta.

9.17 Un solido rosa possiede la formula $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$. Aggiungendo $AgNO_3$ alla soluzione rosa contenente 0,0010 mol del sale, precipitano 0,43 g di AgCl. Scaldando il sale si ottiene un solido viola di formula $CoCl_3 \cdot 5NH_3$. (a) Scrivete la formula corretta e il nome del sale rosa. (b) Aggiungendo $AgNO_3$ a una soluzione contenente 0,0010 mol del sale porpora, precipitano 0,29 g di AgCl. Scrivete la formula corretta e il nome del sale porpora.

9.18 Due chimici hanno preparato un complesso, determinandone la formula, che hanno descritto con la formula $[CrCl_3NH_3] \cdot 2H_2O$. Sciogliendo, però, 2,11 g del composto in acqua e aggiungendo nitrato d'argento in eccesso, precipitano 2,87 g di AgCl, per cui essi si rendono conto che la loro formula non è corretta. Scrivete quella giusta e disegnatene la struttura, comprendendo tutti i possibili isomeri.

9.19 Modelli molecolari per il complesso dell'iridio di formula $[IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ (ChemSpider ID 21106488) possono essere trovati su Internet. (a) Osservate la struttura e stabilite la geometria di coordinazione dell'atomo di iridio. (b) Qual è lo stato di ossidazione dell'atomo di iridio? (c) Per il composto sono possibili isomeri? In caso affermativo, disegnateli indicando gli eventuali isomeri ottici.

9.20 Il *cis*-platino è un farmaco antitumorale la cui struttura è disponibile su Internet. (a) Riportate la formula e il nome sistematico del *cis*-platino. (b) Disegnate tutti i possibili isomeri del composto. Identificate gli isomeri otticamente attivi. (c) Qual è la geometria di coordinazione dell'atomo di platino?

9.21 La concentrazione degli ioni Fe^{2+} in soluzione acida può essere determinata mediante titolazione redox con $KMnO_4$ o con $K_2Cr_2O_7$. I prodotti di riduzione sono Mn^{2+} e Cr^{3+} e in entrambi i casi il ferro è ossidato a Fe^{3+}. Nella titolazione di una soluzione acida di Fe^{2+}, si utilizzano 25,20 mL di $K_2Cr_2O_7$(aq) 0,0210 M per completare la reazione. Se la titolazione fosse eseguita con $KMnO_4$ 0,0420 M, quale volume della soluzione di permanganato sarebbe necessario per completare la reazione?

9.22 La teoria del campo di ligandi prevede che i vari tipi di ioni metallici debbano dar luogo a complessi più stabili con certi tipi di ligandi. Basandovi sulla vostra comprensione della teoria prevedete i tipi di ligandi (campo debole o forte) che formerebbero i complessi più stabili con i primi metalli di transizione nel proprio stato di ossidazione più elevato. Prevedete, analogamente, i tipi di ligandi che formerebbero i complessi più stabili con gli ultimi metalli di transizione (quelli sulla destra del blocco *d*) nel proprio stato di ossidazione più basso. Spiegate le ragioni sulle quali vi siete basati.

9.23 Un team di chimici analitici ha analizzato un minerale verde rinvenuto nello smalto di una tazza antica. Scaldando il minerale si è sprigionato un gas incolore che ha trasformato l'acqua di calce in bianco latte. Sciogliendo il minerale in acido solforico si è sprigionato lo stesso gas incolore, che ha conferito alla soluzione un colore blu. Suggerite una formula plausibile per il composto motivando le vostre conclusioni.

9.24 Un team di chimici analitici ha analizzato un minerale giallo rinvenuto tra i pigmenti nello studio di un pittore del rinascimento. Il minerale si è sciolto nell'acido cloridrico formando una soluzione arancione. Il sale originario disciolto in acqua ha formato una soluzione gialla. Aggiungendo cloruro di bario alla soluzione gialla si è ottenuto un solido giallo. Il solido è stato filtrato e dal filtrato si è fatta evaporare l'acqua raccogliendo un cloruro incolore che sottoposto al saggio in fiamma ha sprigionato un colore giallo luminoso. Suggerite una formula plausibile per il composto motivando le vostre conclusioni.

9.25 Il vanadio viene utilizzato nella produzione dell'acciaio perché forma V_4C_3 che ne aumenta la durezza e la resistenza al carico. Nell'acciaio V_4C_3 si forma aggiungendo al minerale ferroso V_2O_5 che viene ridotto dal carbonio nel processo di raffinazione. (a) Qual è lo stato di ossidazione del vanadio in V_4C_3? (b) Scrivete l'equazione bilanciata per la reazione di V_2O_5 con il carbonio che porta alla formazione di V_4C_3 e CO_2.

FOCUS 9 Esercizio integrato

9.26 L'emoglobina contiene un gruppo eme in ciascuna subunità. Questo è costituito da un complesso di Fe^{2+} coordinato con quattro atomi N di un ligando (porfirina) secondo una geometria quadrata planare, e con un atomo N appartenente al residuo istidinico presente nella subunità (vedi Tabella 11E.3). La molecola di emoglobina trasporta O_2 nelle varie parti del corpo sfruttando il legame tra O_2 e lo ione Fe^{2+} al centro del gruppo eme. Si può pensare che lo ione Fe^{2+} abbia una coordinazione ottaedrica con una posizione vuota e disponibile per legare l'ossigeno. (Vedi Scheda 9C.1).

(a) Disegnate la struttura del gruppo eme con il sesto sito non coordinato.

(b) L'eme deossigenato è un complesso ad alto spin dello ione Fe^{2+}. Quando la molecola di ossigeno si lega allo ione Fe^{2+} come sesto ligando, si ottiene un complesso ottaedrico a basso spin. Prevedete il numero di elettroni spaiati in (I) gruppo eme deossigenato, (II) gruppo eme ossigenato.

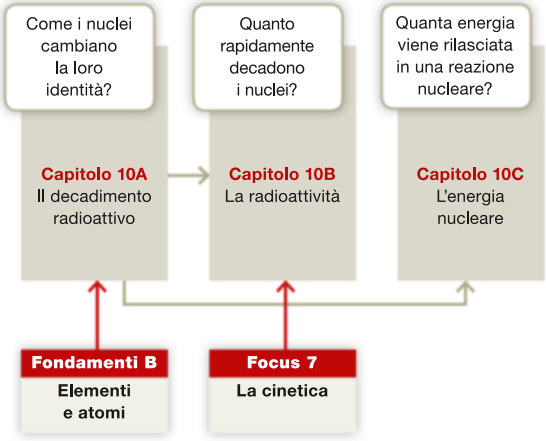
(c) Altri composti possono legarsi con l'atomo di ferro, spostando l'ossigeno. Individuate tra le specie indicate quelle che non potrebbero legarsi al ferro dell'eme e spiegate il vostro ragionamento: CO; Cl^-; BF_3; NO_2^-.

(d) L'emoglobina nella forma ossigenata (HbO_2) e deossigenata (Hb) aiuta a regolare il pH del sangue attorno al livello ottimale. L'emoglobina possiede diversi protoni acidi, ma la deprotonazione più importante è la prima. A 25 °C, per la forma deossigenata, $HbH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Hb^-(aq) + H_3O^+(aq)$ e $pK_{a1} = 6{,}62$. Per la forma ossigenata, $HbO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HbO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$ e $pK_{a1} = 8{,}18$. Calcolate la percentuale di ciascuna forma di emoglobina che si deprotona al pH sanguigno di 7,4.

(e) Utilizzate la risposta alla domanda in (d) per stabilire l'effetto che l'ossigenazione dell'emoglobina esercita sul pH del sangue. Vale a dire, il pH aumenterà, diminuirà o resterà costante con l'aumentare delle molecole di emoglobina che vengono ossigenate? Spiegate il vostro ragionamento.

FOCUS 10

La chimica nucleare

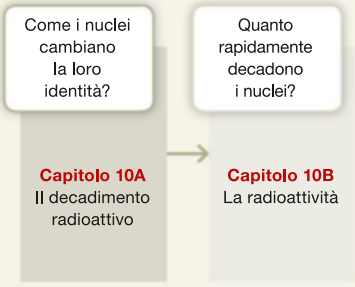


Finora abbiamo considerato i nuclei alla stregua di passeggeri inerti, che portano con sé gli elettroni, i responsabili delle trasformazioni fisiche e chimiche. I nuclei, invece, hanno una struttura interna e possono subire mutamenti. Le forze che uniscono i nucleoni sono così forti che trasformazioni a livello nucleare possono rilasciare enormi quantità di energia. I chimici possono sfruttare queste trasformazioni e sono fortemente coinvolti nelle conseguenze del loro uso per produrre energia elettrica.

Il Capitolo 10A descrive i tipi di radiazioni che sono emessi quando i nucleoni assestano la loro posizione relativa all'interno dei nuclei o quando il nucleo emette particelle. Queste radiazioni sono state inizialmente un grande punto di domanda, ma hanno consentito di raggiungere un notevole livello di conoscenza sulla composizione dei nuclei. Hanno inoltre trovato largo uso in medicina e nella produzione di energia. Il Capitolo 10B spiega come è analizzata l'intensità delle radiazioni emesse, come varia nel tempo e come queste informazioni sono sfruttate per applicazioni pratiche. Il Capitolo 10C porta avanti la discussione valutando l'energia immagazzinata nei nuclei e rilasciata nella fissione e nella fusione nucleare. Si conclude, infine, con alcuni cenni su come questa energia viene catturata e come i chimici risolvono i problemi legati ai problemi ambientali generati dal processo.

CAPITOLO **10A**

Il decadimento radioattivo



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Molti problemi associati all'energia nucleare possono essere risolti con la chimica ed è necessario sapere come i nuclei si modificano se volete contribuire alla loro soluzione.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo è uno sviluppo della breve descrizione del nucleo atomico e delle particelle subatomiche dei *Fondamenti* B

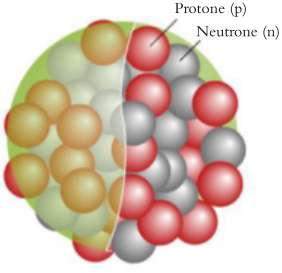


Figura 10A.1 Si può immaginare il nucleo come un insieme di protoni (in rosso) e di neutroni (in grigio) strettamente legati. Il diametro di un nucleo è di circa 10 fm (1 fm = 10^{-15} m).

I nuclei atomici sono particelle straordinarie; contengono tutti i protoni dell'atomo costretti in un piccolo volume a dispetto della loro carica positiva (Figura 10A.1). Nonostante le immense forze repulsive che si esercitano tra i protoni, la maggior parte dei nuclei sopravvive grazie al contributo dei neutroni alla «forza nucleare forte» che lega i nucleoni (protoni e neutroni). Esistono però nuclei nei quali le repulsioni tra protoni hanno il sopravvento sulla forza nucleare forte che li unisce. In questo caso vengono espulsi frammenti del nucleo, il quale si disintegra cioè «decade».

10A.1 Le prove del decadimento radioattivo spontaneo

Nel 1896 allo scienziato francese Henri Becquerel capitò di conservare un campione di ossido di uranio in un cassetto che conteneva anche alcune lastre fotografiche (Figura 10A.2). Egli si meravigliò nel constatare che le lastre si erano annerite in certe zone, pur essendo queste ricoperte da un materiale opaco. Becquerel si rese conto che il composto dell'uranio doveva emettere una qualche sorta di radiazione. Marie Sklodowska Curie (Figura 10A.3), giovane studentessa polacca impegnata nel dottorato, dimostrò che la radiazione, che ella denominò **radioattività**, veniva emessa dall'uranio indipendentemente dal composto di cui faceva parte. La sua conclusione fu che la sorgente dovesse identificarsi negli atomi dell'uranio in quanto tali. Insieme con il marito Pierre, Marie scoprì successivamente che erano radioattivi anche torio, radio e polonio.

All'inizio l'origine della radioattività era un mistero, perché a quell'epoca l'esistenza del nucleo non era nota. Nel 1898, però, Ernest Rutherford compì il primo passo verso la scoperta della sua origine, identificando tre tipi diversi di radioattività grazie agli effetti del campo elettrico sulle emissioni radioattive (Figura 10A.4). Rutherford le denominò radiazioni α (alfa), β (beta) e γ (gamma).

O Il lavoro di Marie Curie sulla radioattività le ha fatto vincere due premi Nobel, uno dei quali condiviso con suo marito, il fisico francese Pierre Curie, e con Becquerel.

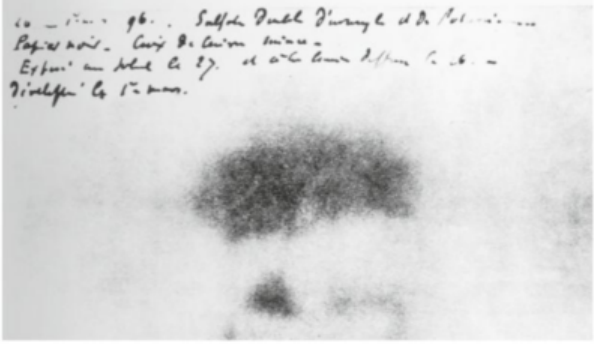


Figura 10A.2 Henri Becquerel scoprì la radioattività notando l'annerimento di una lastra fotografica non esposta lasciata vicino a un campione di ossido di uranio. La fotografia mostra una delle sue lastre fotografiche con l'annotazione dell'evento da lui redatta. (Granger, NYC.)



Figura 10A.3
Marie Sklodowska Curie (1867-1934). (Granger, NYC.)



Figura 10A.4 Gli effetti del campo elettrico sulla radiazione nucleare. Il senso delle deviazioni mostra che i raggi a sono positivi, i raggi β negativi e i raggi γ neutri.

Facendo passare la radiazione tra due elettrodi carichi egli scoprì che un tipo veniva attratto dall'elettrodo negativo, e propose che tale genere di radiazione consistesse di particelle positive, che chiamò **particelle α**. Una volta riconosciuta l'esistenza del nucleo atomico (nel 1908, *Fondamenti* B), Rutherford si rese conto che la particella α doveva essere un nucleo di elio, He^{2+}. Questa particella si denota con il simbolo ${}^{4}_{2}\alpha$ o semplicemente α, e può essere immaginata come un grappolo strettamente legato di due protoni e di due neutroni (Figura 10A.5).

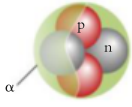


Figura 10A.5 Una particella α ha due cariche positive e numero di massa 4: è costituita da due protoni e due neutroni, e riproduce il nucleo dell'atomo di elio-4.

Rutherford constatò che il secondo tipo di radiazione risultava attratto dall'elettrodo positivo, e propose che fosse costituito da particelle negative. Le misure di carica e di massa di tali particelle dimostrarono che si trattava di elettroni. Gli elettroni veloci emessi dai nuclei si dicono **particelle β** e si denotano con β^-. Non possedendo protoni e neutroni, la particella β ha numero di massa 0 e la si può indicare con ${}^{0}_{-1}e$.

> **È utile sapere che...** un elettrone emesso o catturato da un nucleo è privo di numero atomico, per cui la sua carica (–1) viene scritta come pedice prima del simbolo; vedremo in seguito che ciò si rivela utile nella scrittura delle reazioni nucleari.

> È importante distinguere tra l'emissione β (elettroni emessi dal nucleo) e ionizzazione (elettroni rimossi dalla banda di valenza).

Il terzo tipo comune di radiazione identificato da Rutherford, la **radiazione γ**, non subisce l'influenza del campo elettrico. Al pari della luce, la radiazione γ è una radiazione elettromagnetica, però di frequenza assai superiore, maggiore di 10^{20} Hz, e corrispondente a lunghezze d'onda inferiori a 1 pm. La si può considerare alla stregua di uno sciame di fotoni di altissima energia, ciascuno dei quali emesso da un solo nucleo mentre questo elimina energia. Le frequenze, ν, dei raggi γ sono date dalla relazione $\nu = \Delta E/h$ (vedi Capitolo 1A), dove ΔE rappresenta l'energia della quale il nucleo si è liberato. La frequenza è elevatissima perché è enorme la differenza di energia tra gli stati nucleari eccitato e fondamentale. Sia la radiazione α che la radiazione β sono accompagnate spesso da radiazioni γ: il nuovo nucleo può formarsi con i propri nucleoni in uno stato di energia elevata, e il fotone γ viene emesso quando essi si assestano in uno stato di energia inferiore (Figura 10A.6).

Dall'epoca delle ricerche di Rutherford gli scienziati hanno riconosciuto altri tipi di radiazione nucleare. Alcuni constano di particelle in movimento veloce, per esempio neutroni o protoni. Altri sono costituiti da **antiparticelle**, cioè da particelle di massa uguale a quella delle particelle subatomiche, ma dotate di carica opposta. Per esempio, il **positrone** ha la stessa massa dell'elettrone, ma carica positiva; lo si indica con β^+ o ${}^{0}_{+1}e$. Quando un'antiparticella incontra la sua

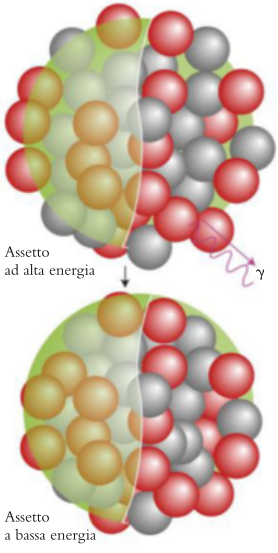


Figura 10A.6 Dopo il decadimento del nucleo è possibile che i nucleoni residui rimangano in uno stato di energia elevata, come mostra il loro assetto dilatato nella parte superiore dell'illustrazione. Nell'assestarsi in una disposizione di minore energia (in basso) i nucleoni emettono l'energia eccedente sotto forma di raggi γ.

Tabella 10A.1
Radiazioni nucleari

Tipo	Grado di penetrazione	Velocità[a]	Particella[b]	Numero di massa	Carica	Esempio
α	Non penetrante, ma dannosa	10% di c	Nucleo di elio-4 $^4_2He^{2+}$, $^4_2\alpha$, α	4	+2	$^{266}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + \alpha$ (Figura 10A.7)
β	Moderatamente penetrante	< 90% di c	Elettrone $^0_{-1}e$, β^-, β, e^-	0	−1	$^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + {}^0_{-1}e$ (Figura 10A.8)
Cattura elettronica[c]	–	–	Elettrone $^0_{-1}e$, e^-	0	−1	$^{44}_{22}Ti + {}^0_{-1}e \longrightarrow {}^{44}_{21}Sc$ (Figura 10A.9)
γ	Molto penetrante; accompagna spesso altre radiazioni	c	Fotone, γ	0	0	$^{60}_{27}Co^{\star d} \longrightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma^d$ (Figura 10A.6)
β^+	Moderatamente penetrante	< 90% di c	Positrone, $^0_{+1}e$, β^+	0	+1	$^{22}_{11}Na \longrightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^0_{+1}e$ (Figura 10A.10)
p	Moderatamente o poco penetrante	10% di c	Protone, $^1_1H^+$, ^1_1p, p	1	+1	$^{53}_{27}Co \longrightarrow {}^{52}_{26}Fe + {}^1_1p$
n	Molto penetrante	< 10% di c	Neutrone, ^1_0n, n	1	0	$^{137}_{53}I \longrightarrow {}^{136}_{53}I + {}^1_0n$

[a] c è la velocità della luce.
[b] Per le particelle si danno simboli alternativi; spesso basta usare i più semplici (quelli a destra).
[c] La cattura elettronica non è una forma di radiazione, ma la si include per completezza.
[d] Uno stato eccitato del nucleo si indica di solito con un asterisco (*).

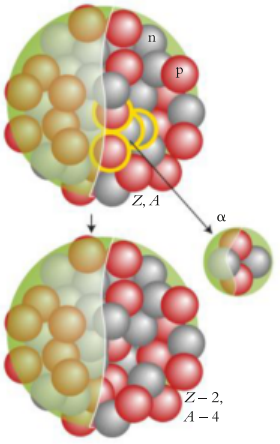


Figura 10A.7 Quando il nucleo emette una particella α il numero atomico diminuisce di 2 e quello di massa di 4. I nucleoni espulsi dal nucleo superiore sono indicati dai contorni dorati.

O Il termine «nuclide» in un primo tempo denotò il nucleo di un atomo, ma ora si riferisce a tutto l'atomo.

corrispondente ordinaria entrambe si annichiliscono, trasformandosi totalmente in energia. Nella **cattura elettronica**, il nucleo cattura un elettrone da un orbitale atomico e un protone si converte in neutrone. La Tabella 10A.1 riassume le proprietà delle particelle comunemente riscontrabili nelle radiazioni nucleari.

Riflessione quale simbolo useresti per un antiprotone? Quale nome gli daresti?

I tipi più comuni di radiazione emessa da nuclei radioattivi sono particelle α (nuclei di elio), particelle β (elettroni veloci espulsi dai nuclei) e raggi γ (radiazione elettromagnetica di alta frequenza).

10A.2 Le reazioni nucleari

Le scoperte di Becquerel, Curie e Rutherford e la successiva elaborazione del modello nucleare dell'atomo da parte di Rutherford mostrarono che la radioattività è dovuta al **decadimento nucleare** (o **disintegrazione nucleare**), cioè alla parziale scissione del nucleo. Il cambiamento di composizione del nucleo si dice **reazione nucleare**. Un determinato atomo con un dato numero atomico (Z, il numero di protoni nel suo nucleo) e un certo numero di massa (A, il numero totale di nucleoni) si dice **nuclide**. Per esempio, ^1H, ^2H e ^{16}O sono tre nuclidi diversi; i primi due costituiscono isotopi del medesimo elemento, l'idrogeno. I nuclei che mutano di struttura spontaneamente e, ciò facendo, emettono radiazioni si definiscono **radioattivi**. Il risultato è spesso un nuclide differente.

Tra le reazioni nucleari e quelle chimiche sussistono alcune importanti differenze. Innanzitutto i vari isotopi dello stesso elemento subiscono sostanzialmente le stesse reazioni chimiche, ma i loro nuclei manifestano reazioni nucleari assai diverse. In secondo luogo, quando il nucleo emette particelle α o β, si modifica il numero dei suoi protoni. Il prodotto, il **nucleo figlio** (Figura 10A.7 e Figura 10A.8), sarà pertanto quello di un atomo di un elemento differente. Per fare un esempio, se il nucleo di sodio-24 emette una particella β, si forma un nucleo di magnesio-24. In questo caso ha avuto luogo una **trasmutazione nucleare**, cioè la trasformazione di un elemento in un altro. Un'altra differenza importante tra reazioni nucleari e reazioni chimiche è che le prime comportano variazioni di energia di gran lunga maggiori. Per esempio, la combustione di 1,0 g di metano libera a circa 52 kJ di energia in forma termica, mentre la reazione nucleare di 1,0 g di uranio-235 produce approssimativamente $8{,}2 \times 10^7$ kJ di energia, oltre un milione di volte in più.

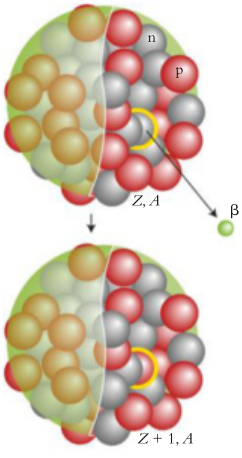


Figura 10A.8 Quando il nucleo emette una particella β il numero atomico aumenta di 1, quello di massa rimane inalterato. Il neutrone che consideriamo quale sorgente dell'elettrone è indicato dai contorni dorati nel nucleo in alto.

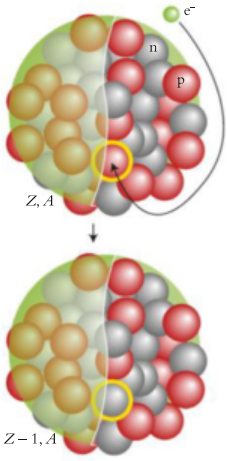


Figura 10A.9 Nella cattura elettronica, un nucleo si impadronisce di uno degli elettroni circostanti, e l'effetto è quello di trasformare un protone (dai contorni dorati, in alto) in un neutrone (dai contorni dorati, in basso). Di conseguenza il numero atomico diminuisce di 1 e il numero di massa rimane identico.

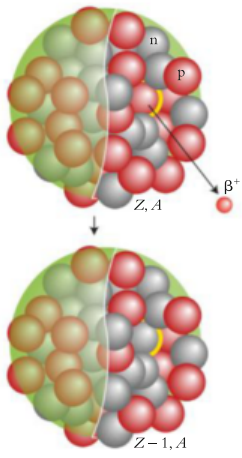


Figura 10A.10 Nel caso dell'emissione di un positrone (β^+) il nucleo espelle, appunto, un positrone, e l'effetto consiste nel trasformare un protone in un neutrone. Di conseguenza il numero atomico diminuisce di 1, mentre quello di massa rimane identico.

Per determinare l'identità del nucleo figlio basta considerare come variano il numero atomico e il numero di massa quando il nucleo emette una particella. Per esempio, quando subisce la disintegrazione α, il nucleo del radio-226, di $Z = 88$, emette una particella α la cui carica è +2, e il numero di massa 4. Dato che nel corso della reazione nucleare devono conservarsi sia la carica sia la massa totali, il frammento residuo deve essere un nucleo di numero atomico 86 (radon) e numero di massa 222; ne consegue che il nucleo figlio è quello del radon-222:

$$^{266}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$$

L'espressione di tali trasformazioni prende il nome di **equazione nucleare**. L'esempio che segue mostra come applicarla all'identificazione dei nuclei figli.

ESEMPIO 10A.1 **Come determinare il prodotto della cattura elettronica e dell'emissione di un positrone**

Quando nuclei radioattivi vengono usati in medicina e nell'industria, è importante conoscere quale sarà il nucleo figlio poiché esso potrebbe essere radioattivo. Supponete di star lavorando in un laboratorio di ricerca medica e di star studiando il calcio-41 e l'ossigeno-15. Indicate quale nuclide viene prodotto quando (a) il calcio-41 cattura un elettrone; (b) l'ossigeno-15 emette un positrone.

PREVISIONE (a) Nella cattura elettronica un protone viene trasformato in un neutrone senza cambiamento di numero di massa. Il numero atomico si riduce invece di 1 (Figura 10A.9). (b) Un positrone ha la stessa massa, molto ridotta, di un elettrone e una carica positiva singola. L'emissione di un positrone può essere vista come la carica positiva emessa da un protone che si converte in un neutrone. Attraverso questo processo il numero atomico diminuisce di 1 ma il numero di massa rimane costante (Figura 10A.10).

STRATEGIA Si scrive l'equazione nucleare di ciascuna reazione, rappresentando il nucleo figlio con E, il numero atomico con Z e il numero di massa con A. Si trovano Z e A tenendo conto della conservazione dell'una e dell'altra grandezza nel corso della reazione nucleare.

RISOLUZIONE

(a) Si scrive l'equazione nucleare della reazione:

$$^{41}_{20}\mathrm{Ca} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{E}$$

Si esprime la conservazione di massa e di carica:

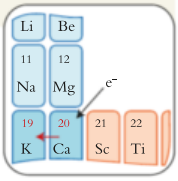
$$41 + 0 = A \text{ o } A = 41, \text{ invariato}$$
$$20 - 1 = Z \text{ o } Z = 19$$

Si identifica l'elemento:

$Z = 19$ corrisponde al potassio, K

Si scrive l'equazione nucleare:

$$^{41}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{41}_{19}\text{K}$$



(b) Si scrive l'equazione nucleare della reazione:

$$^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{E} + {}^{0}_{+1}\text{e}$$

Si esprime la conservazione di massa e di carica:

$$15 = A + 0 \text{ o } A = 15, \text{invariato}$$
$$8 = Z - 1 \text{ o } Z = 7$$

Si identifica l'elemento:

$Z = 7$ corrisponde all'azoto, N

Si scrive l'equazione nucleare della reazione:

$$^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{15}_{7}\text{N} + {}^{0}_{+1}\text{e}$$



CONCLUSIONE Come previsto, sia nella cattura elettronica che nell'emissione di un positrone un protone è stato trasformato in un neutrone. In entrambi i casi si è verificata una diminuzione del numero atomico senza cambiamento di massa.

Autoesame 10A.1A Identificate il nuclide prodotto in seguito a (a) la cattura elettronica nel berillio-7; (b) l'emissione di un positrone da un atomo di sodio-22.

[*Risposta*: (a) $^{7}_{4}\text{Be} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{7}_{3}\text{Li}$; (b) $^{22}_{11}\text{Na} \longrightarrow {}^{22}_{10}\text{Ne} + {}^{0}_{+1}\text{e}$]

Autoesame 10A.1B Identificate il nuclide prodotto in seguito a (a) la cattura elettronica nel ferro-55; (b) l'emissione di un positrone da un atomo di carbonio-11.

Esercizi correlati 10A.5-10A.8

Le reazioni nucleari possono generare elementi differenti. È possibile prevedere la trasmutazione di un nucleo osservando il numero atomico e il numero di massa delle specie rappresentate nell'equazione nucleare del processo.

10A.3 L'andamento della stabilità nucleare

I nuclei di alcuni elementi sono stabili mentre altri decadono appena si formano. Sarebbe utile sapere se c'è uno schema di stabilità e instabilità dei nuclei grazie al quale fare previsioni sulle diverse modalità di decadimento nucleare. Un indizio è dato dall'abbondanza consistentemente superiore degli elementi a numero atomico pari rispetto a quelli vicini di numero atomico dispari. La differenza è evidente nella Figura 10A.11, che riporta il grafico dell'abbondanza cosmica degli elementi in funzione del numero atomico. Un andamento analogo si verifica sulla Terra. Degli otto elementi presenti in quantità pari all'1% o più della massa terrestre, soltanto uno, l'alluminio, ha numero atomico dispari.

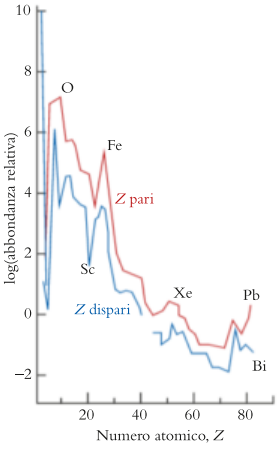


Figura 10A.11 La variazione dell'abbondanza cosmica dei nuclei in funzione del numero atomico. Si noti che gli elementi dotati di numero atomico pari (curva rossa) sono considerevolmente più abbondanti di quelli con numero atomico dispari (curva blu).

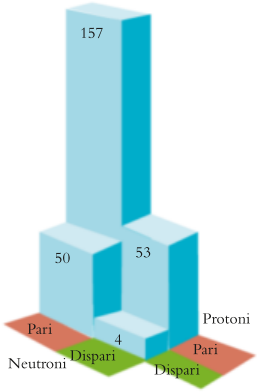


Figura 10A.12 Il numero dei nuclidi stabili a numero pari o dispari di neutroni e di protoni. Eccettuato l'idrogeno, il numero di gran lunga maggiore di nuclidi stabili possiede sia i protoni sia i neutroni in numero pari. Soltanto quattro nuclidi stabili possiedono un numero dispari sia di protoni sia di neutroni.

I nuclei contenenti un numero pari sia di protoni sia di neutroni sono più stabili di ogni altra combinazione. Per converso, i meno stabili sono i nuclei che contengono numeri dispari sia di neutroni sia di protoni (Figura 10A.12). I nuclei hanno maggiore probabilità di risultare più stabili se sono costituiti da determinati numeri dell'uno e dell'altro tipo di nucleoni. Tali numeri, cioè 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126 e 184, sono detti **numeri magici**. Esistono, per esempio, 10 isotopi stabili dello stagno ($Z = 50$), più che per qualsiasi altro elemento, ma solo due isotopi stabili del suo vicino antimonio ($Z = 51$). La stessa particella α, con due protoni e due neutroni, è un nucleo «doppiamente magico». Questo andamento della stabilità nucleare è simile a quello della stabilità elettronica degli atomi: gli atomi dei gas nobili hanno 2, 10, 18, 36, 54 e 86 elettroni.

La Figura 10A.13 riporta il grafico del numero di massa in funzione di quello atomico per i nuclidi noti. I nuclei stabili rientrano in una **banda di stabili-**

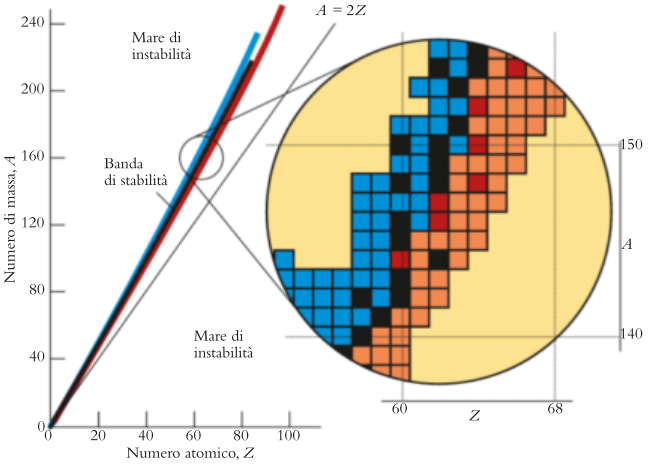


Figura 10A.13 Il modo in cui la stabilità nucleare dipende dal numero atomico e dal numero di massa. I nuclidi disposti lungo la sottile banda nera (la banda di stabilità) sono generalmente stabili. Quelli che si trovano nella banda azzurra hanno probabilità di emettere particelle β, quelli situati nella banda rossa particelle α. I nuclei della regione in arancione hanno probabilità di emettere positroni o di catturare elettroni. La retta indica la posizione che i nuclidi avrebbero se il numero dei protoni e dei neutroni fosse lo stesso ($A = 2Z$). L'inserto ingrandisce il grafico in prossimità di $Z = 60$.

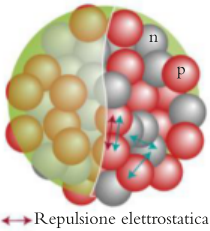


Figura 10A.14 I protoni dentro il nucleo si respingono elettricamente, ma la forza nucleare forte, che agisce tra i nucleoni di tutti i tipi, riesce a tenere unito il nucleo.

tà circondata da un **mare di instabilità**, cioè dalla regione occupata da nuclidi instabili che decadono emettendo radiazioni. Per i numeri atomici fino a 20 circa i nuclidi stabili possiedono approssimativamente lo stesso numero di protoni e di neutroni, perciò A è prossimo a $2Z$. Quando il numero atomico aumenta, tutti i nuclidi noti, stabili o instabili, possiedono più neutroni che protoni, per cui $A > 2Z$.

È possibile spiegare l'aumento della proporzione neutroni/protoni al crescere del numero atomico considerando il ruolo che i neutroni hanno nel contrastare la repulsione elettrostatica tra i protoni. La forza nucleare forte che unisce protoni e neutroni nel nucleo è abbastanza intensa da dominare la repulsione elettrostatica tra due protoni, ma è capace di agire solo entro breve distanza, all'incirca il diametro del nucleo (Figura 10A.14). Essendo privi di carica elettrica, i neutroni possono contribuire alla forza forte senza aggiungere repulsione elettrostatica. Per superare la repulsione reciproca tra i protoni in un nucleo a elevato numero atomico occorre un gran numero di neutroni; questo spiega perché la banda di stabilità devii verso l'alto.

I nuclei contenenti determinati numeri pari di neutroni e di protoni sono i più stabili.

10A.4 La previsione del tipo di decadimento nucleare

Per prevedere il tipo di disintegrazione cui andrà incontro un certo nuclide radioattivo ci si può basare sulla Figura 10A.13. I nuclei che si trovano al di sopra della banda di stabilità sono **ricchi di neutroni**, e tendono a decadere in modo che il rapporto n/p finale sia più prossimo a quello riscontrabile nell'ambito della banda di stabilità. Per esempio, il nucleo $^{14}_{6}C$ può conseguire uno stato più stabile emettendo una particella β. Ciò diminuisce la proporzione n/p grazie alla trasformazione di un neutrone in un protone (Figura 10A.15):

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

I nuclidi situati al di sotto della banda di stabilità si classificano come **ricchi di protoni**. Questi isotopi tendono a disintegrarsi in modo da diminuire il numero atomico. Per esempio, $^{29}_{15}P$, ricco di protoni, è radioattivo e decade emettendo un positrone, il che trasforma un protone in neutrone ed eleva la proporzione n/p:

$$^{29}_{15}P \longrightarrow {}^{29}_{14}S + {}^{0}_{+1}e$$

Come si è visto nell'Esempio 10A.1, anche la cattura elettronica fa diminuire il totale dei protoni nei nuclidi che ne sono ricchi.

Pochissimi nuclidi aventi $Z < 60$ emettono particelle α, mentre tutti quelli aventi $Z > 82$ sono instabili e decadono principalmente emettendo proprio queste particelle. Essi devono disfarsi di protoni per ridurre il proprio numero atomico e generalmente devono anche perdere neutroni. Questi nuclei decadono in più trasformazioni successive e generalmente danno origine a una **serie radioattiva**, una successione caratteristica di nuclidi (Figura 10A.16). Per pri-

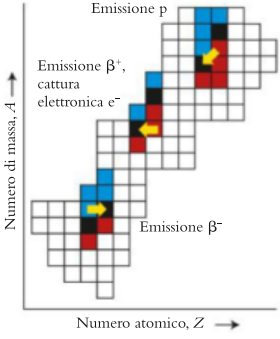


Figura 10A.15 Tre diversi modi di raggiungere la banda di stabilità (in nero). I nuclei ricchi di neutroni (in azzurro) tendono a trasformare neutroni in protoni mediante emissione β; quelli ricchi di protoni (in rosso) tendono a stabilizzarsi emettendo positroni, catturando un elettrone o emettendo un protone.

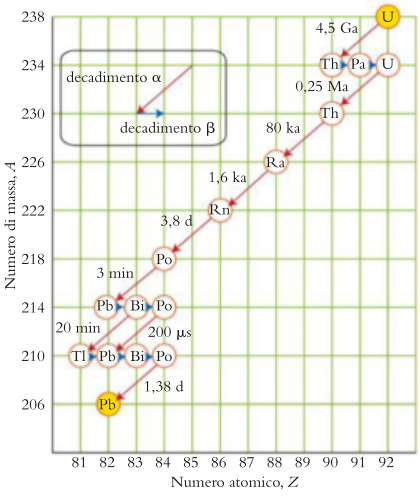


Figura 10A.16 La serie radioattiva dell'uranio-238. Gli intervalli di tempo sono i tempi di dimezzamento dei nuclidi (vedi Capitolo 10B). a = anno; d = giorno.

ma viene espulsa una particella α, poi una seconda, oppure una particella β, e così via, fino a che non si forma un nucleo stabile come un isotopo del piombo (con numero magico 82). Per esempio, la serie dell'uranio-238 termina nel piombo-206, quella dell'uranio-235 nel piombo-207 e quella del torio-232 nel piombo-208.

Si pensava che il bismuto ($Z = 83$) avesse un isotopo stabile, ma nel 2005 si è scoperto che anche quell'isotopo decade, seppur con estrema lentezza.

Autoesame 10A.2A Con quali dei processi seguenti il nucleo di $^{145}_{64}Gd$ può raggiungere la stabilità? (a) Cattura elettronica; (b) emissione positronica; (c) emissione β^-, (d) emissione β^+. Fate riferimento alle Figure 10A.13 e 10A.15.

[*Risposta*: a, b, d]

Autoesame 10A.2B Quale dell'insieme di processi elencati nell'Autoesame 10A.2A potrebbe subire il nucleo $^{148}_{58}Ce$ per conseguire stabilità?

L'andamento della stabilità nucleare può servire a prevedere la probabile modalità di decadimento radioattivo: i nuclei ricchi di neutroni tendono a ridurre il computo di queste particelle; quelli ricchi di protoni tendono a ridurre il numero dei protoni. In generale emettono particelle α solamente i nuclidi pesanti.

10A.5 La nucleosintesi

Il processo attraverso cui si formano gli elementi si chiama **nucleosintesi**. Questo processo accade in natura. Durante il Big Bang si produssero idrogeno ed elio; tutti gli altri elementi ne sono discesi, grazie alle reazioni nucleari svoltesi nelle stelle o a quelle che si verificarono nello spazio. Alcuni elementi, tra i quali il tecnezio e il promezio, si trovano sulla Terra solamente in tracce. Furono «fabbricati» nelle stelle, ma la loro brevissima durata non permise che sopravvivessero abbastanza da concorrere alla formazione del nostro pianeta. I nuclidi troppo instabili per essere rinvenibili sulla Terra possono tuttavia essere realizzati con tecniche artificiali, e ai 270 già presenti in natura gli scienziati ne hanno aggiunti circa 2700.

Per superare le barriere di energia che si oppongono alla sintesi nucleare le particelle devono collidere vigorosamente (Figura 10A.17), come avviene all'interno delle stelle. Ciò vuol dire che per prepararli artificialmente occorre simulare le condizioni tipiche delle stelle. Se viaggiano abbastanza velocemente, un protone, una particella α o un altro nucleo positivo possiedono sufficiente ener-

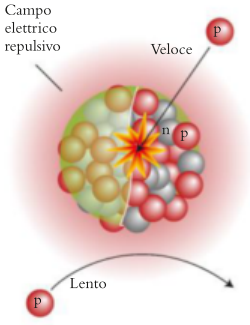


Figura 10A.17 Quando una particella positiva si avvicina a un nucleo ne viene fortemente respinta, ma una particella estremamente veloce può raggiungere il nucleo prima che la repulsione la devii, e allora può aver luogo la reazione nucleare.

gia cinetica da prevalere sulla repulsione elettrostatica del nucleo colpito. La particella entrante lo penetra e viene catturata dalla forza nucleare forte. Le velocità elevatissime necessarie possono essere generate in un acceleratore di particelle.

La **trasmutazione** degli elementi, vale a dire la trasformazione di un elemento in un altro, particolarmente quella del piombo in oro, costituì il sogno degli alchimisti e anche una delle radici della chimica moderna. Gli alchimisti, però, disponevano solo di tecniche chimiche, che si dimostrarono inefficaci, perché comportavano variazioni di energia troppo piccole per permettere di introdurre nucleoni nel nucleo. La trasmutazione è stata riconosciuta in natura e realizzata anche in laboratorio, ma solo grazie a metodi che gli antichi alchimisti non potevano sognarsi. Rutherford riuscì nella prima trasmutazione nel 1919, bombardando nuclei di azoto-14 con particelle α veloci. I prodotti della trasmutazione furono l'ossigeno-17 e un protone:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p}$$

Un grande numero di nuclidi è stato sintetizzato sulla Terra. Per esempio il tecnezio è stato preparato (come tecnezio-97) per la prima volta nel 1937 grazie alla reazione tra i nuclei di molibdeno e deuterio:

$$^{97}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{97}_{43}\mathrm{Tc} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Tali processi di trasmutazione sono in genere scritti in forma semplificata come

$$^{97}_{42}\mathrm{Mo(d,\ 2n)}\,{}^{97}_{43}\mathrm{Tc}$$

dove d indica un deutone, $^{2}\mathrm{H}^{+}$. In generale si scrive

bersaglio (particella entrante, particella emessa) prodotto

con il numero di ogni particella incluso. Oggi il tecnezio è moderatamente abbondante, in quanto si accumula nei prodotti di disintegrazione degli impianti nucleari. Un altro isotopo, il tecnezio-99, trova applicazioni farmaceutiche, specialmente per la scansione ossea (Scheda 10A.1).

SCHEDA 10A.1 Che cosa ha a che fare questo con… la sopravvivenza

La medicina nucleare • La chimica nucleare ha rivoluzionato in campo clinico la diagnosi, le terapie e la ricerca. Si usano traccianti radioattivi per saggiare la funzionalità degli organi, come il sodio-24 per registrare il flusso sanguigno e lo stronzio-87 per studiare l'accrescimento dello scheletro. L'effetto più clamoroso dei radioisotopi in campo diagnostico si è registrato tuttavia nella diagnostica per immagini. Il radionuclide più ampiamente impiegato in medicina, specie per l'esame delle ossa, è il tecnezio-99m (la m indica uno stato «metastabile» di vita ragionevolmente lunga). Altamente radioattivo, esso emette raggi γ che attraversano il corpo, causando danni assai più lievi di quelli che arrecherebbero le particelle α; inoltre l'isotopo ha vita così breve che il paziente corre rischi minimi.

Il cobalto-60 è impiegato nel *bisturi gamma*, una tecnica in realtà priva di bisturi che distrugge il tumore situato in sedi quali il cervello dove l'intervento classico è irrealizzabile. Nella terapia, circa 200 raggi γ sono focalizzati da angolazioni differenti sulla massa tumorale di ubicazione nota. Ogni raggio γ di per sé ha una bassa ampiezza per cui danneggia in minima parte o per nulla i tessuti che attraversa. Ma nel punto di intersezione di 200 raggi la radiazione è sufficientemente potente da distruggere le cellule tumorali. Il processo è assolutamente indolore per cui il paziente non viene sedato.

La *tomografia a emissione di positroni* (PET) (Figura 1) sfrutta un emettitore di positroni di breve durata come fluoro-18 per costruire l'immagine dei tessuti umani con un grado di dettaglio impossibile da raggiungere con i raggi X. La PET è applicata ampiamente allo studio delle funzioni cerebrali (Figura 2) e a fini diagnostici. Quando, per esempio, si marca un ormone estrogeno con fluoro-18 e lo si inietta in un individuo affetto da cancro, il composto fluorurato viene assorbito preferenzialmente dal tumore. I positroni emessi dagli atomi di fluoro vengono rapidamente annichilati incontrando elettroni, e i raggi γ risultanti sono rilevati da un analizzatore di immagini che si muove lentamente sulla porzione dell'organismo affetta dal tumore. Con questa tecnica la crescita del tumore può essere



Figura 1 Questa paziente sta per sottoporsi alla scansione PET della funzione cerebrale. (Marcus E. Raichle e Washington University School of Medicine.)

(*segue*)

SCHEDA 10A.1 (*continua*)

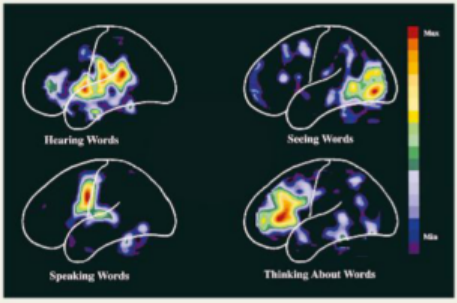


Figura 2 Le quattro scansioni PET mostrano come le varie attività influiscano sul flusso sanguigno in diverse porzioni dell'encefalo. In questo caso come fonte di positroni è stato utilizzato un isotopo dell'ossigeno assunto dall'emoglobina del sangue. (Marcus E. Raichle, Mallinckrodt Institute of Radiology, Washington University School of Medicine.)

valutata rapidamente e accuratamente. L'attrezzatura PET va situata in prossimità di un ciclotrone, in modo da incorporare gli emettitori di positroni nei composti desiderati non appena creati.

Molte terapie anticancro sfruttano le radiazioni per distruggere le cellule tumorali. La *terapia basata sulla cattura di neutroni da boro* è inconsueta, dato che il boro-10, cioè l'isotopo iniettato, non è in sé radioattivo. Quando, però, si bombarda il boro-10 con neutroni, esso emette particelle α altamente distruttive. La tecnica prevede che si incorpori il boro-10 in un composto assorbibile di preferenza da parte del tumore, e il paziente viene poi esposto a brevi periodi di bombardamento neutronico. Non appena cessa il bombardamento, il boro-10 smette di generare particelle α.

Esercizi correlati 10A.15-10A.19

Ulteriori letture

P. Barry, «Unintended consequences of cancer therapies», *Science News*, vol. 171, p. 334, 27 maggio 2007.V. Marx, «Molecular imaging», *Chemical and Engineering News,* vol. 83(30), 2005, pp. 25-34. G. Miller, «Neuroscience: A better view of brain disorders», *Science*, vol. 313, 8 settembre, 2006, pp. 1376-1379.

Riflessione Perché non conviene trasmutare il piombo in oro?

I neutroni si possono avvicinare ai nuclei più facilmente dei protoni, in quanto non possiedono carica e non vengono respinti da quella nucleare, per cui non occorre accelerarli alle velocità delle quali si è detto prima. Un esempio di **trasmutazione indotta da neutroni** è la formazione del cobalto-60, utilizzata nella radioterapia del cancro. Il processo, in tre stadi, parte dal ferro-58. Prima di tutto si produce ferro-59:

$$^{58}_{26}\text{Fe} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{59}_{26}\text{Fe}$$

Successivamente il ferro 59 va incontro a decadimento β dando cobalto-59:

$$^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^{59}_{27}\text{Co} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

Nell'ultimo stadio il cobalto-59 assume un altro neutrone dal raggio neutronico incidente e si trasforma in cobalto-60:

$$^{59}_{27}\text{Co} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{60}_{27}\text{Co}$$

La reazione complessiva è

$$^{58}_{26}\text{Fe} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{60}_{27}\text{Co} + {}^{0}_{-1}\text{e} \quad \text{o} \quad {}^{58}_{26}\text{Fe}(2\text{n}, \beta^{-}){}^{60}_{27}\text{Co}$$

Autoesame 10A.3A Completate le seguenti reazioni nucleari:
(a) $? + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{243}_{96}\text{Cm} + {}^{1}_{0}\text{n}$; (b) $^{242}_{96}\text{Cm} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{245}_{98}\text{Cf} + ?$
[*Risposta*: (a) $^{240}_{94}\text{Pu}$; (b) ${}^{1}_{0}\text{n}$]

Autoesame 10A.3B Completate le seguenti reazioni nucleari:
(a) $^{250}_{98}\text{Cf} + ? \longrightarrow {}^{257}_{103}\text{Lr} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$; (b) $? + {}^{12}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$.

Gli **elementi transuranici** sono quelli che seguono l'uranio nella tavola periodica. Gli elementi dal rutherfordio (Rf, $Z = 104$) al meitnerio (Mt, $Z = 109$) sono stati formalmente denominati nel 1997. Gli **elementi transmeitnerici**, che seguono il meitnerio (e comprendono anche quelli ipotetici, in quanto non ancora realizzati) sono denominati in modo sistematico, almeno fino a quando non siano stati identificati e non si raggiunga un accordo internazionale sulla denominazione permanente. I nomi sistematici utilizzano i prefissi riportati nella Tabella 10A.2, che ne identificano il numero atomico, e la desinen-

Tabella 10A.2
Notazione per la nomenclatura sistematica degli elementi*

Numero	Nome	Abbreviazione
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	es	h
7	ept	s
8	ott	o
9	ennea	e

* Per esempio, l'elemento 123 si denominerebbe unbitriium, Ubt.

O Con l'approvazione dei nomi e dei simboli degli elementi 113, 115, 117 e 118, avvenuta alla fine del 2016, tutti gli elementi noti, presenti nella tavola periodica, hanno ottenuto una denominazione permanente.

za *-ium*. Per esempio, l'elemento 110 era noto come ununnilium, fino a quando, nel 2003, non fu battezzato darmstadzio (Ds).

Gli elementi nuovi e gli isotopi degli elementi già noti sono realizzati mediante la nucleosintesi; per superare le forze elettriche repulsive delle particelle positive si ricorre all'urto con particelle velocissime.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete scoperto le proprietà dei differenti tipi di decadimento nucleare e la relativa stabilità dei nuclei. Avete anche visto come scrivere le equazioni nucleari.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Scrivere, completare e bilanciare le equazioni nucleari (Esempio 10A.1).
- ☐ **2.** Distinguere le radiazioni α, β e γ in funzione della loro risposta ai campi elettrici (Paragrafo 10A.1).
- ☐ **3.** Utilizzare la banda di stabilità per prevedere i tipi di decadimento nucleare al quale un certo nucleo può andare incontro (Autoesame 10A.2).
- ☐ **4.** Scrivere le reazioni nucleari per processi di trasformazione nucleare (Paragrafo 10A.5).

CAPITOLO 10A Esercizi

10A.1 Quando i nucleoni si riassestano nei seguenti nuclei figli, l'energia varia nella misura indicata e viene emesso un raggio γ. Determinate caso per caso la frequenza e la lunghezza d'onda del raggio γ: (a) nickel-60 in uno stato eccitato, , 1,33 MeV; (b) arsenico-80, 1,64 MeV; (c) ferro-59, 1,10 MeV. (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J.)

10A.2 Quando i nucleoni si riassestano nei seguenti nuclei figli, l'energia varia nella misura indicata e viene emesso un raggio γ. Determinate frequenza e lunghezza d'onda del raggio γ emesso durante la disintegrazione dei seguenti nuclidi: (a) ferro-53, 3,04 MeV; (b) vanadio-52, 1,43 MeV; (c) scandio-44, 0,27 MeV. (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J.)

10A.3 Gli *isotoni* sono nuclidi che hanno lo stesso numero di neutroni. Quali isotopi dell'argon e del calcio sono isotoni del potassio-40?

10A.4 Quali isotopi del cripton e del selenio sono isotoni del bromo-80 (vedi Esercizio 10A.3)

10A.5 Formulate l'equazione nucleare bilanciata di ognuno dei seguenti processi di decadimento: (a) decadimento β del boro-12; (b) decadimento α del bismuto-214; (c) decadimento β del tecnezio-98; (d) decadimento α del radio-226.

10A.6 Formulate l'equazione nucleare bilanciata di ognuno dei seguenti processi di decadimento: (a) decadimento α del francio-221; (b) decadimento α del radon-212; (c) decadimento β dell'attinio-228; (d) cattura elettronica del protoattinio-230.

10A.7 Formulate l'equazione nucleare bilanciata di ognuno dei seguenti processi di decadimento: (a) emissione di un positrone da indio-109; (b) emissione di un positrone da magnesio-23; (c) cattura elettronica del piombo-202; (d) cattura elettronica dell'arsenico-76.

10A.8 Formulate l'equazione nucleare bilanciata di ognuno dei seguenti processi di decadimento: (a) decadimento β^+ del germanio-66; (b) cattura elettronica dell'iridio-190; (c) decadimento β^+ dello iodio-124; (d) cattura elettronica del niobio-92.

10A.9 Determinate la particella emessa e scrivete l'equazione nucleare bilanciata per ognuna delle seguenti trasformazioni nucleari: (a) da sodio-24 a magnesio-24; (b) da ^{128}Sn a ^{128}Sb; (c) da lantanio-140 a bario-140; (d) da ^{228}Th a ^{224}Ra.

10A.10 Determinate la particella emessa e scrivete l'equazione nucleare bilanciata per ognuna delle seguenti trasformazioni nucleari: (a) da gadolinio-148 a samario-144; (b) da fluoro-17 a ossigeno-17; (c) da argento-112 a cadmio-112; (d) da plutonio-238 a uranio-234.

10A.11 Completate le seguenti equazioni di decadimento nucleare:

(a) $^{11}\text{B} + ? \rightarrow 2\,\text{n} + {}^{13}\text{N}$

(b) $? + \text{D} \rightarrow \text{n} + {}^{36}\text{Ar}$

(c) $^{96}\text{Mo} + \text{D} \rightarrow ? + {}^{97}\text{Tc}$

(d) $^{45}\text{Sc} + \text{n} \rightarrow \alpha + ?$

10A.12 Completate le seguenti equazioni nucleari:

(a) $^{12}\text{O} \rightarrow 2\,\text{p} + ?$

(b) $^{17}\text{C} \rightarrow ? + \text{n} + \beta^-$

(c) $^{148}\text{Ba} \rightarrow {}^{147}\text{La} + ? + \text{n}$

(d) $^{18}\text{Ne} \rightarrow \beta^+ + ?$

10A.13 I nuclidi seguenti si situano fuori della banda di stabilità. Prevedete, per ognuno, se è più probabile che subisca il decadimento β^-, il decadimento β^+ o il decadimento α, e identificate il nucleo figlio; (a) rame-68; (b) cadmio-103.

10A.14 I nuclidi seguenti si situano fuori della banda di stabilità. Prevedete, per ognuno, se è più probabile che subisca il decadimento β^-, il decadimento β^+ o il decadimento α, e identificate il nucleo figlio; (a) rame-60; (b) xenon-140.

10A.15 Per ogni stadio del decadimento radioattivo dell'uranio-235 identificate i nuclidi figli, posto che le particelle emesse siano $\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha$. Per ogni stadio formulate l'equazione nucleare bilanciata.

10A.16 Il nettunio-237 subisce la sequenza di decadimenti radioattivi $\alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \alpha, \beta$. Per ogni stadio formulate l'equazione nucleare bilanciata.

10A.17 Completate le seguenti equazioni nucleari:

(a) $^{14}_{7}\mathrm{N} + ? \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p}$
(b) $? + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$
(c) $^{243}_{95}\mathrm{Am} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{244}_{96}\mathrm{Cm} + ? + \gamma$
(d) $^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ? + \gamma$

10A.18 Completate le seguenti equazioni nucleari:

(a) $? + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{21}_{11}\mathrm{Na} + \gamma$
(b) $^{4}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + ?$
(c) $^{15}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + ?$
(d) $^{20}_{10}\mathrm{Ne} + ? \rightarrow {}^{24}_{12}\mathrm{Mg} + \gamma$

10A.19 Completate le seguenti equazioni di trasmutazione nucleare:

(a) $^{20}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow ? + {}^{16}_{8}\mathrm{O}$
(b) $^{20}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ? + {}^{16}_{8}\mathrm{O} + \gamma$
(c) $^{44}_{20}\mathrm{Ca} + ? \rightarrow \gamma + {}^{48}_{22}\mathrm{Ti}$
(d) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ? + {}^{28}_{13}\mathrm{Al}$

10A.20 Completate le seguenti equazioni di trasmutazione nucleare:

(a) $? + \gamma \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{20}_{10}\mathrm{Ne}$
(b) $^{44}_{22}\mathrm{Ti} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{0}_{1}\mathrm{e} + ?$
(c) $^{241}_{95}\mathrm{Am} + ? \rightarrow 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{248}_{100}\mathrm{Fm}$
(d) $? + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{244}_{96}\mathrm{Cm}$

10A.21 Una spiegazione dell'esistenza degli elementi più pesanti del ferro risiede nel rapido processo di cattura neutronica (processo r). Nel processo r proposto per una supernova, molti neutroni ad alta velocità si scagliano contro un nucleo di ferro e alcuni sono rapidamente catturati portando a un nucleo altamente instabile che prima o poi decade. In ogni stadio del decadimento un neutrone è convertito in un protone. Scrivete l'equazione nucleare complessiva per l'assorbimento di sei neutroni da parte di un nucleo di ferro-56 e per il loro successivo decadimento in sei protoni.

10A.22 È stato asserito che il neon presente nei meteoriti si sia formato mediante reazioni nucleari. Una di queste reazioni si verifica quando un atomo di silicio-28 viene bombardato con i protoni di un raggio cosmico. L'assorbimento di un protone così energetico genera un isotopo del neon, tre protoni, un neutrone e una particella α. Identificate l'isotopo del neon e scrivete l'equazione nucleare bilanciata per il processo.

10A.23 Formulate l'equazione nucleare di ognuno dei seguenti processi: (a) ossigeno-17 prodotto per bombardamento α di azoto-14; (b) americio-241 prodotto per bombardamento neutronico di plutonio-239.

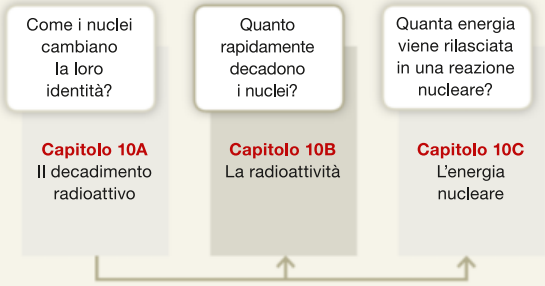
10A.24 Formulate l'equazione nucleare di ognuna delle seguenti trasformazioni: (a) $^{257}\mathrm{Rf}$ prodotto bombardando californio-245 con nuclei di carbonio-12; (b) prima sintesi di $^{266}\mathrm{Mt}$ bombardando bismuto-209 con nuclei di ferro-58. Posto che la prima disintegrazione del meitnerio avvenga tramite emissione α, quale sarà il nucleo figlio?

10A.25 Quali sarebbero il nome sistematico e il simbolo atomico da dare (a) all'elemento 126; (b) all'elemento 136; (c) all'elemento 200?

10A.26 Quali sarebbero il nome sistematico e il simbolo atomico da dare (a) all'elemento 138; (b) all'elemento 127; (c) all'elemento 202?

CAPITOLO **10B**

La radioattività



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Per manipolare materiali contenenti nuclei radioattivi è necessario conoscere le modalità e la velocità del decadimento nucleare. La velocità del decadimento sta alla base della datazione degli oggetti antichi.

Che cosa dobbiamo già sapere? È necessario conoscere le origini e la classificazione delle forme di radiazione (Capitolo 10A) e le cinetiche di decadimento di primo ordine (Capitolo 7B).

La radiazione nucleare è detta talora **radiazione ionizzante**, perché è sufficientemente energetica da espellere elettroni dagli atomi. Negli ospedali si sfrutta la radiazione nucleare per uccidere il tessuto indesiderato, per esempio le cellule cancerose (vedi Scheda 10A.1). È possibile, però, che gli stessi potenti effetti che permettono di diagnosticare e di curare le malattie danneggino contemporaneamente i tessuti sani. Il danno dipende dall'energia della sorgente, dal tipo della radiazione e dal tempo di esposizione. I tre tipi principali di radiazione penetrano la materia e provocano danni in misura differente (Tabella 10B.1).

10B.1 Gli effetti biologici della radiazione

Le particelle α, relativamente pesanti e dotate di carica elevata, interagiscono così intensamente con la materia da venire rallentate, catturando elettroni dall'ambiente circostante e mutandosi in atomi di elio prima di poter avanzare a lungo. Esse riescono a penetrare solo il primo strato dell'epidermide e si lasciano arrestare dal vetro, dai vestiti e persino da un foglio di carta. La maggior parte della radiazione α viene assorbita dallo strato superficiale della pelle, di cellule morte, laddove non può arrecare gran danno. Al contrario, le particelle α possono essere pericolosissime se inalate o ingerite. L'energia dei loro urti può espellere gli atomi dalle molecole, e questo può causare disturbi gravi e anche la morte. Per fare un esempio, il plutonio, considerato tra i materiali radioattivi più tossici, è un α-emettitore e può essere manipolato con sicurezza applicando una schermatura minima. Esso si ossida però a Pu^{4+}, le cui proprietà chimiche ricalcano quelle di Fe^{3+}, per cui può sostituire nell'organismo il ferro e farsi assorbire dal tessuto osseo, dove sopprime la possibilità di produrre gli eritrociti (i globuli rossi). Il risultato: malattia da radiazioni, cancro e morte.

Al secondo posto, in fatto di potere penetrante, si pone la radiazione β. Gli elettroni veloci riescono a penetrare circa 1 cm nei tessuti prima che le interazioni elettrostatiche con gli elettroni e con i nuclei delle molecole li arrestino.

La radiazione γ è la più penetrante di tutte. I fotoni γ, ad alta energia, attraversano tranquillamente gli edifici e gli organismi, e possono causare danni ionizzando le molecole che incontrano. Le molecole proteiche e il DNA danneggiati in questo modo non sono più in grado di funzionare correttamente, e di conseguenza si determinano malattia da radiazioni e cancro. Le sorgenti intense di raggi γ devono essere circondate con schermi costituiti da mattonelle di piombo o cemento armato spesso, al fine di assorbire la radiazione penetrante.

Tabella 10B.1

Requisiti di schermatura per le radiazioni α, β e γ

Radiazione	Potere penetrante relativo	Schermo necessario
α	1	Carta, epidermide
β	100	3 mm di alluminio
γ	10 000	Calcestruzzo, piombo

La **dose assorbita** di radiazione è l'energia che si deposita in un campione di una data massa (in particolare nel corpo umano) esposto alla radiazione. L'unità SI di dose assorbita è il **gray**, Gy, che corrisponde a una energia depositata di 1 $J \cdot kg^{-1}$. L'unità di misura originariamente adoperata per riportare tale dose era la **dose di radiazione assorbita** (rad), cioè la quantità di radiazione che deposita 10^{-2} J di energia per kilogrammo di tessuto, per cui 1 rad = 10^{-2} Gy.

Un rad corrisponde all'assorbimento di 0,65 J da parte di una persona di 65 kg; non è molto, in quanto basterebbe a far bollire solo 0,2 mg di acqua. Tuttavia, l'energia di una particella di radiazione nucleare è altamente localizzata, come una sorta di pallottola subatomica. Di conseguenza le particelle entranti possono scindere singoli legami nell'urtare le molecole che incontrano.

L'entità del danno da radiazione arrecato al tessuto vivente dipende sia dal tipo di radiazione sia dal tipo di tessuto, per cui, nel valutare il danno che una certa dose di un dato tipo di radiazione è in grado di provocare, occorre considerare l'**efficacia biologica relativa**, Q. Per la radiazione β e la radiazione γ si pone arbitrariamente $Q = 1$, mentre per la radiazione α si ha $Q = 20$. La dose di 1 Gy di radiazione γ causa pressappoco lo stesso danno di 1 Gy di radiazione β, mentre 1 Gy di radiazione α ne provoca uno circa 20 volte maggiore (pur essendo tali particelle meno penetranti). Le cifre esatte dipendono dalla dose totale, dalla velocità con la quale la dose stessa si accumula e dal tipo di tessuto, però i valori indicati sono quelli tipici.

La **dose equivalente** è la dose reale modificata tenendo conto del diverso potere distruttivo dei vari tipi di radiazione applicati ai vari tipi di tessuto. La si ottiene moltiplicando la dose effettiva (in gray) per il valore di Q relativo al tipo di radiazione; il risultato è espresso in una unità SI detta **sievert** (Sv):

$$\text{dose equivalente (Sv)} = Q \times \text{dose assorbita (Gy)} \qquad (1)$$

La precedente unità di misura (non SI) della dose equivalente era il **röntgen equivalente uomo** (rem), che era definita nello stesso modo del sievert, ma esprimeva la dose assorbita in rad; di conseguenza 1 rem = 10^{-2} Sv.

Una dose di 0,3 Gy (30 rad) di radiazione γ corrisponde a una dose equivalente di 0,3 Sv (30 rem), abbastanza da causare riduzione dei globuli bianchi (le cellule che combattono le infezioni), mentre 0,3 Gy di radiazione α corrispondono a 6 Sv (600 rem), quanto basta a causare la morte se la sostanza che emette radioattività α è stata inalata o ingerita. La dose equivalente annua tipica che ciascuno di noi riceve da fonti naturali, nel qual caso si parla di **radiazione di fondo**, ammonta a circa 2 $mSv \cdot a^{-1}$ (dove, nella notazione SI, a sta per anno), ma il dato varia a seconda dello stile di vita e della zona in cui viviamo. Circa il 20% della radiazione di fondo proviene dal nostro corpo; circa il 30% dai raggi cosmici (miscela di raggi γ e di particelle subatomiche ad alta energia che giunge dallo spazio esterno) che bombardano continuamente la Terra; il 40% deriva dal radon che filtra dal sottosuolo. Il rimanente 10% è in larga misura riconducibile alle diagnosi cliniche (una tipica radiografia del torace corrisponde a una dose equivalente di circa 0,07 mSv). Le emissioni dovute agli impianti nucleari e ad altre strutture consimili contribuiscono per lo 0,1% nei paesi che li sfruttano diffusamente.

L'esposizione dell'uomo alla radiazione è registrata riportando la dose assorbita e la dose equivalente; quest'ultima tiene conto dei vari tipi di radiazione e del loro effetto sui tessuti.

O La principale fonte di radioattività nel corpo umano è il potassio-40. Circa 35 000 nuclei di potassio-40 si sono disintegrati all'interno del vostro corpo mentre leggevate questa frase.

10B.2 La misura della velocità del decadimento nucleare

I **contatori Geiger** sfruttano la ionizzazione di un gas, solitamente l'argon, quando è esposto alla radiazione nucleare mentre gli **scintillatori** misurano la radiazione contando i lampi luminosi generati quando la radiazione colpisce una sostanza chiamata fosfòro. (Scheda 10B.1). Ogni click del Geiger o ogni lampo del fosfòro di uno scintillatore rivela il decadimento di un nucleo. L'**attività** di un campione è data dal numero di decadimenti diviso l'intervallo di tempo durante il quale si è verificato. L'unità SI dell'attività è il **becquerel** (Bq): 1 Bq è pari a un decadimento nucleare al secondo. Un'altra unità di mi-

SCHEDA 10B.1 Come facciamo a sapere... quando è radioattivo un materiale?

Per misurare l'intensità della radiazione nucleare si può trarre vantaggio dalla sua capacità di espellere elettroni dagli atomi e dagli ioni. Per primo Becquerel registrò l'intensità della radiazione determinando il grado di annerimento su una lastra fotografica. L'annerimento è dovuto allo stesso processo ossidoriduttivo utilizzato dalla comune fotografia:

$$Ag^+ + Br^- \xrightarrow{h\nu} Ag + Br$$

salvo che l'iniziale ossidazione degli ioni bromuro è causata dalla radiazione nucleare anziché dalla luce. Nei *dosimetri*, che registrano il grado di esposizione degli operatori alle radiazioni, si fa tuttora uso della tecnica di Becquerel. Il dosimetro serve a raccogliere prove cumulative di esposizione alle radiazioni, e si indossa come un badge.

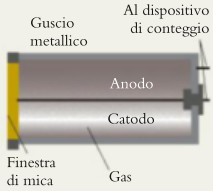
I dosimetri contengono un materiale *termoluminescente* quale il fluoruro di litio. Qualsiasi radiazione incidente espelle dallo ione fluoruro elettroni che migrano ma sono catturati dal cristallo. Riscaldando quest'ultimo essi ricadono negli atomi di fluoro emettendo in forma luminosa l'energia accumulata. La dose di radiazione ricevuta si deduce dall'intensità della luce. I dosimetri sono adoperati per tempi che vanno da un giorno ad alcune settimane, perché l'esposizione continuata accumula gli elettroni, permettendo la determinazione del dosaggio a lungo termine. Il riscaldamento del dosimetro durante la lettura rilascia l'energia immagazzinata, per cui i dosimetri termoluminescenti sono riutilizzabili.

Il *contatore Geiger* registra la radiazione rilevando la ionizzazione di un gas a bassa pressione (**Figura 1**). La radiazione ionizza gli atomi del gas dentro un cilindro, permettendo un breve flusso di corrente tra gli elettrodi. Il segnale elettrico risultante può essere registrato direttamente oppure trasformato in un suono udibile. La frequenza di questi «click» indica l'intensità della radiazione. Un limite dei contatori Geiger è che non rispondono bene ai raggi γ. Si rileva solo l'1% circa dei fotoni γ, mentre le particelle β incidenti sul contatore vengono rilevate tutte. Dato che l'efficienza del Geiger dipende dalle dimensioni del tubo, un contatore utilizzato per monitorare un campo di attività ampio contiene di solito due tubi di dimensioni diverse.

Il *contatore a scintillazione* (detto anche scintillatore) sfrutta il fatto che i fosfòri, sostanze fosforescenti quali lo ioduro di sodio e il solfuro di zinco, esposti alla radiazione forniscono un lampo di luce, cioè scintillano. Il contatore contiene anche un *tubo fotomoltiplicatore* che trasforma la luce in un segnale elettrico. L'intensità della radiazione si deduce da quella del segnale elettronico.



(a)



(b)

Figura 1 (a) Un contatore Geiger con un pezzo di minerale di uranio. (b) Il rilevatore cilindrico del contatore Geiger contiene un gas (spesso argon con poco vapore di etanolo o neon con poco vapore di bromo). Tra il filo centrale e la parete sussiste una elevata differenza di potenziale (500-1200 V). Quando la radiazione ionizza il gas, gli ioni fanno fluire per breve tempo la corrente, producendo il caratteristico «click».(Fotografia © 1989 Chip Clark-Fundamental Photographs.)

sura usata comunemente (ma non SI) è il **curie** (Ci), che vale $3{,}7 \times 10^{10}$ decadimenti nucleari al secondo, produzione radioattiva di 1 g di radio-226. Essendo quest'ultima unità molto grande, nella maggior parte dei casi si esprime l'attività in millicurie (mci) oppure in microcurie (μCi). La **Tabella 10B.2** riassume queste unità di misura.

L'equazione che esprime il decadimento di un nucleo (nucleo progenitore → nucleo figlio + radiazione) ha esattamente la stessa forma delle reazioni elementari unimolecolari (Capitolo 7B), con il nucleo instabile in luogo della molecola reagente. Tale tipo di decadimento è prevedibile per un processo che non dipenda da fattori esterni, ma semplicemente dalla instabilità del nucleo. La

Tabella 10B.2

Unità di misura della radiazione*

Proprietà	Nome dell'unità	Simbolo	Definizione
Attività	becquerel	Bq	1 decadimento al secondo
	curie	Ci	$3{,}7 \times 10^{10}$ decadimenti al secondo
Dose assorbita	gray	Gy	$1\ J \cdot kg^{-1}$
	dose di radiazione assorbita	rad	$10^{-2}\ J \cdot kg^{-1}$
Dose equivalente	sievert	Sv	$Q \times$ dose assorbita§
	röntgen equivalente uomo	rem	$Q \times$ dose assorbita§

* Le unità più datate sono in rosso.

§ Q è l'efficacia biologica relativa della radiazione. Di norma $Q \approx 1\ Sv \cdot Gy^{-1}$ per γ, β e la maggior parte delle altre radiazioni, mentre $Q \approx 20\ Sv \cdot Gy^{-1}$ per la radiazione α e per i neutroni veloci. In particolari circostanze per le ossa si ricorre a un ulteriore fattore 5 (vale a dire 5Q).

velocità di decadimento nucleare dipende esclusivamente dall'identità dell'isotopo, non dalla sua forma chimica o dalla temperatura.

Come in una reazione chimica unimolecolare la legge cinetica è del primo ordine; in altri termini la relazione tra la velocità di decadimento e il numero N di nuclei radioattivi presenti è data dalla **legge del decadimento radioattivo**:

$$\text{attività} = \text{velocità di decadimento} = k \times N \qquad (2)$$

In questo contesto k è detta **costante di decadimento**. La legge dice che l'attività del campione radioattivo è proporzionale al numero degli atomi costituenti. Come si è visto nel Capitolo 7B, la legge cinetica del primo ordine implica il decadimento esponenziale, per cui il numero N di nuclei residui al tempo t sarà dato da

$$N = N_0 e^{-kt} \qquad (3)$$

dove N_0 rappresenta il numero originario ($t = 0$) di atomi radioattivi; l'espressione è stata riportata in grafico nella Figura 10B.1.

Il decadimento radioattivo è trattato normalmente riferendosi al **tempo di dimezzamento**, $t_{1/2}$, cioè al tempo necessario affinché si disintegri la metà del numero iniziale di nuclei. Come si era fatto nel Capitolo 7B, si stabilisce la relazione tra $t_{1/2}$ e k (l'analogo della costante di primo ordine k_v) ponendo nell'Equazione 3, $N = 1/2N_0$ e $t = t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \qquad (4)$$

L'equazione mostra che, quanto più il valore di k è grande, tanto più breve è il tempo di dimezzamento del nuclide. I nuclidi di vita breve sono meno stabili degli altri, e hanno maggiore probabilità di disintegrarsi in un dato periodo; ovviamente sono «più caldi» (più intensamente radioattivi) dei nuclidi dotati di vita lunga.

Riflessione Potrebbe essere vantaggioso nei reattori nucleari produrre scorie fortemente radioattive?

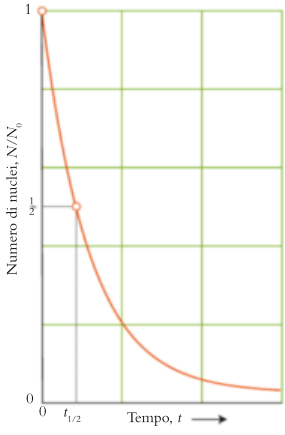


Figura 10B.1 Il decadimento esponenziale del numero di nuclei radioattivi presenti in un campione implica che anche l'attività del campione declini esponenzialmente nel tempo. La curva è caratterizzata dal tempo di dimezzamento, $t_{1/2}$.

ESEMPIO 10B.1 **L'applicazione della legge della disintegrazione radioattiva**

Una delle ragioni che impongono la manutenzione regolare delle armi termonucleari è la disintegrazione del trizio che esse contengono. Supponete di tenere sotto controllo il decadimento del trizio. Quale massa dell'isotopo sarà rimasta a partire da una massa iniziale di 1,00 g di trizio, dopo 5,0 a (1 a = 1 anno)? La costante del decadimento del trizio è 0,0564 a^{-1}.

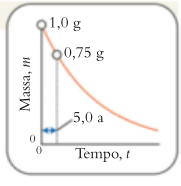
PREVISIONE Il tempo di dimezzamento del trizio (Tabella 10B.3) è 12,3 anni; ci si aspetta che la maggior parte del trizio rimanga dopo cinque anni.

STRATEGIA La massa totale di isotopo nel campione è proporzionale al numero dei nuclei presenti, per cui la dipendenza dal tempo della massa seguirà la legge del decadimento radioattivo. Vale a dire, poiché $m \propto N$, nell'Equazione 3 possiamo scrivere $m = m_0 e^{-kt}$ dove m è la massa totale dell'isotopo radioattivo al tempo t e m_0 è la sua massa iniziale.

RISOLUZIONE

Da $m = m_0 e^{-kt}$

$$m = (1{,}0\text{ g}) \times e^{-(0{,}0564\text{ a}^{-1}) \times (5{,}0\text{ a})} = 0{,}75\text{ g}$$



CONCLUSIONE Come previsto dopo 5,0 anni resta più della metà del campione iniziale, ossia rimangono 0,75 g di trizio.

Autoesame 10B.1A La costante di disintegrazione del fermio-254 è 210 s^{-1}. Quale massa dell'isotopo rimarrà da un campione di 1,00 μg al termine di 10 ms?

[*Risposta*: 0,12 mg]

Autoesame 10B.1B La costante di disintegrazione del nuclide nettunio-237 è $3{,}3 \times 10^{-7}$ a^{-1}. Quale massa dell'isotopo rimarrà, posto che il campione, di massa 5,0 μg, sopravviva per 1,0 Ma (1,0 milioni di anni)?

Esercizi correlati 10B.5, 10B.6

Tabella 10B.3
Il tempo di dimezzamento degli isotopi radioattivi*

Nuclide	Tempo di dimezzamento, $t_{1/2}$
Trizio	12,3 a
Carbonio-14	5,73 ka
Carbonio-15	2,4 s
Potassio-40	1,26 Ga
Cobalto-60	5,26 a
Stronzio-90	28,1 a
Iodio-131	8,05 d
Cesio 137	30,17 a
Radio-226	1,60 ka
Uranio-235	0,71 Ga
Uranio-238	4,5 Ga
Fermio-244	3,3 ms

*d = giorno; a = anno.

I valori del tempo di dimezzamento coprono un arco amplissimo (Tabella 10B.3). Consideriamo, per esempio, lo stronzio-90, che ha un tempo di dimezzamento di 28,1 anni. Esso è presente nel **fallout** o **ricaduta radioattiva**, la fine polvere che si deposita dalle nubi di particelle trasportate dall'aria in seguito all'esplosione di una bomba nucleare, e può figurare anche nelle emissioni accidentali di materiali radioattivi nell'atmosfera. La forte rassomiglianza chimica di questo nuclide con il calcio fa sì che esso accompagni l'altro elemento nell'ambiente e venga incorporato nelle ossa, dove continuerà a emettere radiazioni per molti anni. Prima che l'attività del campione declini fino a 1/1000 del valore iniziale devono trascorrere circa 10 tempi di dimezzamento (per Sr-90 si tratta di 281 anni). Lo iodio-131, emesso nell'incendio accidentale dell'impianto nucleare di Chernobyl e nell'esplosione dell'impianto di Fukushima Daiichi, ha tempo di dimezzamento di 8,05 d (d sta per giorni), ma si accumula nella tiroide. Pillole di iodio supplementare sono state distribuite alla popolazione in prossimità dei disastri per saturare la tiroide riducendo così la quantità di iodio radioattivo assorbito. Nonostante queste precauzioni, all'esposizione allo iodio-131 liberato nel disastro sono stati collegati numerosi casi di cancro della tiroide. Il plutonio-239 ha tempo di dimezzamento di 24 ka (24 migliaia di anni), e ciò fa sì che per conservare le scorie a base di plutonio siano necessari impianti capaci di lunga durata; se non si pongono in atto dispendiose misure di bonifica, i terreni contaminati dal plutonio restano inabitabili per migliaia di anni.

Il tempo di dimezzamento dei nuclidi è sfruttato nella pratica per determinare l'età dei reperti archeologici. Nella **datazione isotopica** si misura l'attività degli isotopi radioattivi contenuti nei reperti, basandosi tra gli altri sull'uranio-238, sul potassio-40 e sul trizio (^3H). L'esempio più importante rimane tuttavia la **datazione al radiocarbonio**, che si fonda sul decadimento β del carbonio-14, il cui tempo di dimezzamento è 5730 anni.

Il carbonio-12 è l'isotopo principale del carbonio, ma in tutti gli organismi viventi esiste una piccola frazione di carbonio-14, i cui nuclei hanno origine nel bombardamento dei nuclei di azoto dell'atmosfera da parte dei neutroni generati dall'urto tra i raggi cosmici e altri nuclei:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$$

Gli atomi di carbonio-14 vengono prodotti nell'atmosfera a velocità pressoché costante, perciò la proporzione atmosferica carbonio-14/carbonio-12 tende a mantenersi costante nel tempo. Gli atomi di carbonio-14 entrano negli organismi viventi sotto forma di $^{14}CO_2$ tramite la fotosintesi e la digestione, abbandonandoli successivamente attraverso i normali processi di escrezione e respirazione, ma anche perché i nuclei decadono a velocità costante. In definitiva tutti gli organismi viventi presentano un rapporto costante (circa 1 a 10^{12}) tra gli atomi di carbonio-14 e quelli di carbonio-12, e 1,0 g di carbonio naturale manifesta un'attività di 15 decadimenti al minuto.

Quando l'organismo muore smette di scambiare carbonio con l'ambiente, ma i nuclei di carbonio-14 già presenti nelle spoglie continuano a disintegrarsi con tempo di dimezzamento costante, perciò il rapporto carbonio-14/carbonio-12 diminuisce. Il rapporto osservato in un campione di tessuto morto può dunque servire a stimare il tempo trascorso dopo la morte.

La tecnica elaborata da Willard Libby a Chicago negli ultimi anni Quaranta del secolo scorso prevede che si determini la quantità relativa di carbonio-14 nel campione registrando la radiazione β del CO_2 ricavata dalla combustione del campione. La moderna versione di questa tecnica richiede solo qualche milligrammo di campione, i cui atomi di carbonio vengono trasformati in ioni C^- bombardando il materiale con atomi di cesio. Gli ioni C^- vengono poi accelerati da campi elettrici e gli isotopi di carbonio separati e contati con lo spettrometro di massa (Figura 10B.2).

Gli esperimenti nucleari hanno fatto aumentare la quantità di carbonio-14 nell'atmosfera, e le tecniche più sensibili di datazione al radiocarbonio ne tengono conto.



Figura 10B.2 Nella versione moderna della tecnica di datazione con carbonio-14 si fa uso dello spettrometro di massa per determinare il rapporto tra i nuclei di carbonio-14 del campione e quelli di carbonio-12. (Enrico Sacchetti/Science Source.)

ESEMPIO 10B.2 **L'interpretazione della datazione con carbonio-14**

Supponete di stare lavorando in un laboratorio di datazione al carbonio e di esaminare un pezzo di legno trovato in un sito archeologico. Il campione di carbonio di massa 1,00 g proveniente dal legno ha subito nel corso di 20,0 ore $7{,}90 \times 10^3$ disintegrazioni del carbonio-14. Nel medesimo periodo di tempo 1,00 g di carbonio da una fonte attuale ha subito $1{,}84 \times 10^4$ decadimenti. Calcolate l'età del campione, sapendo che il tempo di dimezzamento di ^{14}C è 5,73 ka.

PREVISIONE Poiché il tempo di dimezzamento di ^{14}C è 5,73 ka e l'attività del campione si è ridotta a meno della metà rispetto a quella del campione attuale, dobbiamo attenderci che il campione abbia più di 5730 anni.

STRATEGIA Si riordina innanzitutto l'Equazione 3 in funzione del tempo e poi si esprime k in funzione di $t_{1/2}$ applicando l'Equazione 4. L'attività del carbonio-14 del campione attuale può essere utilizzata per rappresentare l'attività *originaria* del campione archeologico. Si può allora porre N/N_0 uguale al rapporto tra il numero dei decadimenti dei campioni antico e moderno.

RISOLUZIONE

Da $N = N_0 e^{-kt}$

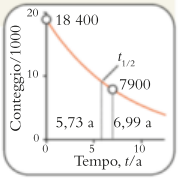
$$t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Da $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Sostituendo i dati:

$$t = -\frac{5{,}73 \text{ ka}}{\ln 2} \times \ln\left(\frac{7900}{18\,400}\right) = 6{,}99 \text{ ka}$$



CONCLUSIONE Come previsto, il campione ha più di 5730 anni. Si può concludere che dal momento in cui il frammento di legno faceva parte di un albero vivo sono trascorsi quasi 7000 anni.

Autoesame 10B.2A Un campione di carbonio di massa 250 mg proveniente da legno reperito in una tomba in Israele ha subito 2480 decadimenti del carbonio-14 in 20 ore. Stimate il tempo trascorso dalla morte assumendo la stessa attività nel campione attuale dell'Esempio 10B.2.

[*Risposta*: 5,1 ka]

Autoesame 10B.2B Un campione di carbonio di massa 1,00 g proveniente da rotoli di pergamena reperiti vicino al Mar Morto ha subito in 20 ore $1{,}4 \times 10^4$ decadimenti del carbonio-14. Stimate approssimativamente il tempo trascorso da quando la pergamena componente i rotoli fu ricavata dall'animale, assumendo che l'attività fosse uguale a quella di un campione attuale, come nell'Esempio 10B.2.

Esercizi correlati 10B.7–10B.10

La legge del decadimento radioattivo implica che il numero dei nuclei radioattivi diminuisca esponenzialmente con il tempo secondo un tempo di dimezzamento caratteristico. Gli isotopi radioattivi sono utilizzati per determinare l'età degli oggetti.

10B.3 Gli impieghi dei radioisotopi

I **radioisotopi** sono gli isotopi radioattivi; servono non solo a curare le malattie (come detto nella Scheda 10A.1), ma anche a conservare i cibi, a seguire i meccanismi di reazione e ad alimentare i veicoli spaziali.

I **traccianti** radioattivi sono isotopi utilizzati per seguire le tracce delle trasformazioni delle sostanze e dei loro spostamenti. Per esempio, si può **marcare** un campione di zucchero con carbonio-14, sostituendo, cioè, alcuni degli atomi di carbonio-12 con atomi di carbonio-14, rilevabili con appositi contatori. In questa maniera è possibile seguire il progresso di un piccolissimo numero di

molecole di zucchero nell'organismo, che non sarebbe possibile individuare altrimenti. Chimici e biochimici usano i traccianti per determinare i meccanismi di reazione. Per fare un esempio, se per la fotosintesi si adopera acqua contenente ossigeno-18, l'ossigeno prodotto sarà appunto ossigeno-18 (evidenziato in rosso):

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s, \text{glucosio}) + 3\ O_2(g) + 3\ O_2(g)$$

Il risultato mostra che l'ossigeno prodotto dalla fotosintesi proviene dalle molecole dell'acqua e non da quelle del diossido di carbonio.

I radioisotopi trovano importanti applicazioni industriali. L'americio-241, per esempio, è usato nei rilevatori di fumo, in quanto ionizza le particelle di fumo consentendo che trasportino la corrente elettrica e azionino un allarme. L'esposizione alle radiazioni serve anche a sterilizzare gli alimenti e a impedire che le patate germoglino. I radioisotopi che emettono molta energia in forma termica sono utilizzati anche per assicurare la produzione di energia nelle località remote, dove non è possibile rifornire i generatori. I veicoli spaziali senza pilota, come il *Voyager 2*, sono alimentati dalla radiazione emessa da isotopi con lunghi tempi di dimezzamento come il plutonio.

Riflessione Perché alcune persone sono contrarie all'irradiazione degli alimenti?

Gli isotopi servono anche a studiare l'ambiente. Come si fa con il carbonio-14 per datare i materiali organici, in geologia si stabilisce l'età di sostanze molto antiche come le rocce misurando l'abbondanza di radioisotopi a lungo tempo di dimezzamento. Per datare le rocce più antiche si fa uso dell'uranio-238 ($t_{1/2}$ = 4,5 Ga, 1 Ga = 10^9 anni) e del potassio-40 ($t_{1/2}$ = 1,26 Ga). Per esempio, il potassio-40 decade per cattura elettronica e forma argon-40. Si dispone la roccia sotto vuoto, frantumandola, e si adopera lo spettrometro di massa per misurare la quantità di argon gassoso che sfugge. Questa tecnica è stata utilizzata per misurare l'età delle rocce raccolte sulla superficie lunare; si è stabilito che esse hanno da 3,5 a 4,0 miliardi di anni, più o meno come la Terra.

I radioisotopi sono utilizzati come fonti di energia di lunga durata, nonché per studiare l'ambiente e per registrare il movimento. Li si adopera in campo biologico per determinare i percorsi metabolici, in chimica per determinare i meccanismi di reazione e in geologia per stabilire l'età delle rocce.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che il decadimento radioattivo segue cinetiche del primo ordine e che ogni isotopo possiede un tempo di dimezzamento caratteristico.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Descrivere il potere di penetrazione dei tre principali tipi di radiazione (Paragrafo 10B.1).
- ☐ **2.** Prevedere la quantità di campione radioattivo che rimarrà dopo un certo periodo, dati la costante di decadimento o il tempo di dimezzamento del campione (Esempio 10B.1).
- ☐ **3.** Sulla base del tempo di dimezzamento di un isotopo determinare l'età di un oggetto (Esempio 10B.2).

CAPITOLO 10B Esercizi

Gli esercizi contrassegnati con $\int_a^b dx$ richiedono il calcolo differenziale.

Il simbolo SI per l'anno è a, e ammette i prefissi consueti, come in 1 ka =10^3 a e 1Ga = 10^9 a.

10B.1 Determinate la costante di disintegrazione per (a) il trizio, $t_{1/2}$ = 12,3 a; (b) il litio-8, $t_{1/2}$ = 0,84 s; (c) l'azoto-13, $t_{1/2}$ = 10,0 min.

10B.2 Determinate il tempo di dimezzamento di (a) potassio-40, $k = 5{,}3 \times 10^{-10}\ a^{-1}$; (b) cobalto-60, k = 0,132 a^{-1}; (c) nobelio-255, $k = 3{,}85 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

10B.3 L'attività di un campione di un radioisotopo è pari a 2150 disintegrazioni al minuto. Dopo 6,0 h si registra un'attività di 1324 disintegrazioni al minuto. Qual è il tempo di dimezzamento del radioisotopo?

10B.4 Un campione di cobalto-60 puro esibisce un'attività di 1 μCi. (a) Quanti atomi di cobalto-60 sono presenti nel campione? Qual è la massa in grammi del campione?

10B.5 (a) Quale percentuale di carbonio-14 rimane dopo 3,00 ka? (b) Determinate la percentuale di un campione di trizio che rimane dopo 12,0 a.

10B.6 (a) Quale percentuale di un campione di stronzio-90 rimarrebbe dopo 8,5 a? Determinate la percentuale di un campione di iodio-131 che rimarrebbe trascorsi 6,0 giorni.

10B.7 Il potassio 40, che si presume sia esistito al momento della formazione della Terra, è sfruttato per datare i minerali. Se i tre quinti dell'originale potassio-40 continuano a esistere in una roccia, qual è l'età di quest'ultima?

10B.8 Un pezzo di legno rinvenuto in uno scavo archeologico presenta attività di carbonio-14 pari al 62% di quella odierna. Qual è l'età del frammento?

10B.9 Un campione di 250 mg di carbonio proveniente da un frammento di tessuto estratto da un'antica tomba in Nubia subisce $1{,}50 \times 10^3$ decadimenti in 10,0 h. Posto che un campione odierno di 1,00 g mostri 921 decadimenti all'ora, qual è l'età del tessuto?

10B.10 Un campione attuale di 1,00 g di carbonio subisce 921 decadimenti all'ora. Se 1,00 g di carbon fossile tratto da scavi archeologici in una cava di calce in Slovenia manifesta $5{,}5 \times 10^3$ decadimenti in 24,0 h, qual è l'età del campione?

10B.11 Il deossiglucosio marcato con fluoro-18 è di norma impiegato nelle scansioni PET per individuare le masse tumorali. Il tempo di dimezzamento del fluoro-18 è di 109 min. Quanto tempo è necessario affinché nell'organismo il livello del fluoro-18 decada al 10% del suo valore originario?

10B.12 Il tecnezio-99m (m significa specie «metastabile» o moderatamente stabile) è generato nei reattori nucleari e inviato agli ospedali dove viene impiegato nelle tecniche diagnostiche. Il radioisotopo ha un tempo di dimezzamento di 6,01 h. Se un campione di 165 mg di tecnezio-99m è inviato da un reattore nucleare a un ospedale che dista 125 km con un mezzo che viaggia alla velocità media di 50,0 $km \cdot h^{-1}$, quale sarà la massa del tecnezio-99m rimasta quando il campione raggiunge l'ospedale?

10B.13 Un campione di 1,40 g contenente cobalto radioattivo è stato conservato per 2,50 a, dopo di che si è constatato che contiene 0,266 g di ^{67}Co, il cui tempo di dimezzamento è 5,27 a. Quale percentuale (in massa) del campione originale era costituita da ^{67}Co?

10B.14 Un campione radioattivo contiene $3{,}25 \times 10^{18}$ atomi di un nuclide che decade alla velocità di $3{,}4 \times 10^{13}$ disintegrazioni ogni 15 min. (a) Quale percentuale del nuclide sarà decaduta dopo 150 giorni? (b) Quanti atomi del nuclide rimarranno nel campione? (c) Qual è il tempo di dimezzamento del nuclide?

10B.15 Un isotopo radioattivo X avente tempo di dimezzamento 27,4 giorni decade in un altro isotopo radioattivo Y con tempo di dimezzamento 18,7 giorni; quest'ultimo decade ancora, dando l'isotopo stabile Z. Costruite e risolvete le leggi cinetiche dei tre nuclidi in funzione del tempo, anche costruendo un grafico con i risultati.

10B.16 Supponete che il nuclide Y dell'Esercizio 10B.15 sia necessario a fini di ricerca clinica e che 2,00 g del nuclide X vengano messi a disposizione al tempo $t = 0$. A quale tempo Y sarà il più abbondante nel campione?

10B.17 Un chimico vorrebbe studiare il meccanismo della seguente idrolisi dell'estere acetato di metile:
$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$. Sorge l'interrogativo se l'atomo di ossigeno presente nel metanolo prodotto provenga dall'acetato di metile originario oppure dall'acqua. Proponete un esperimento basato sull'impiego degli isotopi per stabilire l'origine dell'atomo di ossigeno.

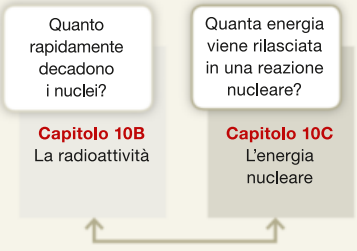
10B.18 Il volume di plasma sanguigno presente in un paziente di cardiologia è stato misurato iniettando 5,0 mL di albumina marcata con ^{125}I ($t_{1/2}$ = 59,4 d; d sta per giorni). L'attività del campione era pari a 5.1 μCi. Dopo 20 min il sangue è stato prelevato e centrifugato per ottenere il plasma. 10,0 mL di plasma sono stati prelevati dal paziente e hanno mostrato un'attività di 11 nCi. Quale era il volume di plasma del paziente ?

10B.19 La misura della quantità di trizio può essere utilizzata per determinare l'età delle soluzioni acquose. L'attività del trizio in una bottiglia di vino è lo 8,3% di quella del succo dell'uva della regione d'origine del vino. Quanti anni ha il vino?

10B.20 Una soluzione di nutrienti contiene zolfo-35, che ha un'emivita di 88 giorni, viene utilizzata per studiare una reazione chimica in cui lo zolfo è utilizzato dai batteri. Il campione ha un'attività di 10,0 Ci. Qual è la massa di zolfo-35 presente nella soluzione di nutrienti? La massa molare dello zolfo-35 è 35.0 $g \cdot mol^{-1}$.

CAPITOLO **10C**

L'energia nucleare



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Uno dei problemi più importanti della nostra epoca è la generazione di energia elettrica. L'energia nucleare ne è una fonte, tuttavia comporta alcuni problemi che i chimici aiutano a risolvere.

Che cosa dobbiamo già sapere? È necessario conoscere le origini e la classificazione delle forme di radiazione (Capitolo 10A).

Quando i nuclei decadono i nucleoni adottano una nuova disposizione a più bassa energia. Il problema tecnologico che si pone nell'industria nucleare è la cattura di quell'energia e del suo uso per generare energia elettrica. Il materiale che rimane dopo l'utilizzo del combustibile nucleare costituisce un problema associato poiché è altamente radioattivo ed è necessario isolarlo dall'ambiente. Entrambi i problemi possono essere affrontati dal punto di vista chimico.

10C.1 Le trasformazioni massa-energia

L'energia che si libera quando i nucleoni di un nucleo adottano un assetto più stabile può essere calcolata confrontando la massa dei reagenti con quella dei prodotti del processo nucleare. La teoria di Einstein della relatività insegna che la massa di un oggetto è misura del suo tenore energetico: quanto più essa è grande, tanto maggiore è l'energia che vi corrisponde. Specificamente l'energia totale, E, e la massa, m, sono correlate dalla famosa equazione di Einstein

$$E = mc^2 \qquad (1)$$

dove c indica la velocità della luce ($3{,}00 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Una conseguenza di questa relazione è che una perdita di energia si accompagna sempre a una perdita di massa.

La perdita di massa che sempre accompagna quella di energia è normalmente troppo piccola per essere rilevabile. Anche nella reazione chimica più intensamente esotermica, per esempio una che liberi 10^3 kJ, la massa dei prodotti e dei reagenti differirà di soli 10^{-8} g. In una reazione nucleare, invece, le variazioni di energia sono immense, la perdita di massa è misurabile e si può calcolare l'energia liberata a partire dalla variazione di massa osservata.

L'**energia di legame nucleare**, E_{legame}, è quella che si *libera* quando protoni e neutroni si uniscono a formare il nucleo. Le energie di legame sono tutte positive, e ciò significa che un nucleo avrà sempre un contenuto di energia inferiore ai suoi nucleoni separati; quanto più grande è l'energia di legame, tanto minore è l'energia del nucleo. Per calcolare l'energia di legame nucleare si può utilizzare l'equazione di Einstein partendo dalla differenza di massa, Δm, tra nucleo e nucleoni separati. Per esempio, il ferro-56 contiene 26 protoni, ciascuno di massa m_p, e 30 neutroni, ciascuno di massa m_n. La differenza tra la massa del nucleo e quella dei nucleoni separati è

$$\Delta m = m(\text{nucleo}) - \sum m(\text{nucleoni}) = m(\text{nucleo } {}^{56}_{26}\text{Fe}) - (26m_p + 30m_n)$$

I valori della massa dei nuclei non sono facilmente disponibili, normalmente si utilizzano le masse dei nuclidi. La massa include la massa totale di tutti gli Z elettroni dell'atomo di numero atomico Z ma nel calcolo si può controbilanciare questo errore rimpiazzando gli Z protoni con Z atomi di idrogeno comprendenti i loro Z elettroni. C'è una piccola differenza nell'energia calcolata secondo questo metodo perché il contributo energetico degli elettroni è leggermente diverso negli atomi pesanti e negli atomi di idrogeno. Tuttavia questa differenza è così ridotta da poter essere ignorata nei calcoli che non necessitano estrema precisione. Quindi nel caso specifico,

$$\Delta m = m(\text{atomo } {}^{56}_{26}\text{Fe}) - (26m_H + 30m_n)$$

O Un nuclide è un atomo, compresi gli elettroni, avente un dato numero atomico e numero di massa atomica.

dove m_H è la massa di un atomo di idrogeno. Ora si può calcolare l'energia di legame da

$$E_{\text{legame}} = -\Delta m \times c^2 \qquad (2)$$

Si utilizza il segno meno perché una perdita di massa ($\Delta m<0$) corrisponde a una energia di legame positiva. L'energia di legame si riporta in elettronvolt (eV) o più precisamente in milioni di elettronvolt (1 MeV = 10^6 eV):

$$1 \text{ eV} = 1{,}60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Poiché le masse dei nuclidi sono molto piccole, esse sono in genere riportate come multipli della **costante di massa atomica**, $m_u = 1{,}66054 \times 10^{-27}$ kg, definita come esattamente uguale a 1/12 della massa di un atomo di carbonio-12:

ESEMPIO 10C.1 **Il calcolo dell'energia di legame nucleare**

Supponete di essere uno scienziato che lavora allo sviluppo di reazioni di fusione nucleare; a tale scopo, dovreste sapere quanta energia è immagazzinata in un nucleo come energia di legame. Calcolate l'energia di legame (in elettronvolt) per il nucleo dell'elio-4, conoscendo le masse; ^{4}He, $4{,}0026m_u$; ^{1}H, $1{,}0078m_u$; n, $1{,}0087m_u$ con m_u costante di massa atomica ($1{,}66054 \times 10^{-27}$ kg).

PREVISIONE Poiché le reazioni nucleari rilasciano enormi quantità di energia, ci si aspetta un valore molto elevato per l'energia di legame nucleare.

STRATEGIA Si scrive, per cominciare, l'equazione nucleare relativa alla formazione del nuclide dagli atomi di idrogeno e dai neutroni; in secondo luogo si calcola la differenza di massa tra prodotti e reagenti (si considerano gli atomi di H anziché i protoni per tener conto della massa degli elettroni nell'atomo di He); si converte il risultato da costante di massa atomica a kg. In terzo luogo si applica la relazione di Einstein per determinare l'energia corrispondente alla perdita di massa e si convertono le unità in elettronvolt.

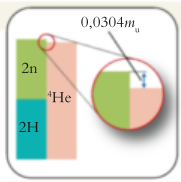
RISOLUZIONE

Si scrive l'equazione nucleare:

$$2\ {}^1\text{H} + 2\ {}^1\text{n} \longrightarrow {}^4\text{He}$$

Si calcola la variazione di massa:

$$\begin{aligned}\Delta m &= m({}^4\text{He}) - (2m_p + 2m_n) \\ &= 4{,}0026m_u - [(2\ (1{,}0078) + (2\ (1{,}0087)]\ m_u \\ &= -0{,}0304m_u\end{aligned}$$



Si converte in kilogrammi:

$$\Delta m = -0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} \text{ kg} = -5{,}04\ldots \times 10^{-29} \text{ kg}$$

Si calcola l'energia di legame da $E_{\text{legame}} = -\Delta m \times c^2$,

$$\begin{aligned}E_{\text{legame}} &= -(-5{,}04\ldots \times 10^{-29} \text{ kg}) \times (3{,}00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2 \\ &= 4{,}54\ldots \times 10^{-12} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 4{,}54\ldots \times 10^{-12} \text{ J}\end{aligned}$$

Si converte l'energia di legame in milioni di elettronvolt:

$$E_{\text{legame}} = 4{,}54\ldots \times 10^{-12} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1{,}602 \times 10^{-19} \text{ J}} \times \frac{1 \text{ MeV}}{10^6 \text{ eV}} = 28{,}4 \text{ MeV}$$

CONCLUSIONE Il valore dell'energia di legame mostra che quando un nucleo ^{4}He si forma dai suoi nucleoni sono rilasciati 4,54 pJ (1 pJ = 10^{-12} J) o 28,4 MeV. Nonostante questa possa sembrare una piccola energia, su scala atomica è invece considerevole, come previsto. L'energia di legame totale di 1 mol di atomi He è $2{,}73 \times 10^{12}$ J, o 2,73 TJ.

Autoesame 10C.1A Calcolate l'energia di legame del nucleo di carbonio-12 in elettronvolt.

[*Risposta*: 92,3 MeV]

Autoesame 10C.1B Calcolate l'energia di legame del nucleo di uranio-235 in elettronvolt. La massa di un atomo di uranio-235 è $235{,}0439m_u$.

Esercizi correlati 10C.3, 10C.4

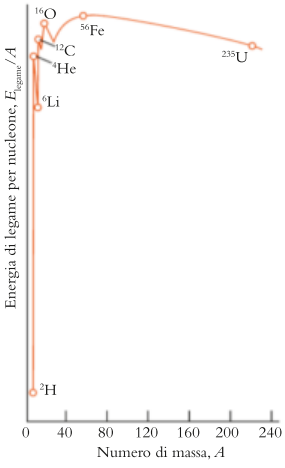


Figura 10C.1 La variazione dell'energia di legame per nucleone. La massima energia di legame per nucleone si registra in vicinanza del ferro e del nichel. I loro nuclei hanno la minima energia in assoluto perché i loro nucleoni sono legati più strettamente di tutti.

La Figura 10C.1 riporta l'energia di legame per nucleone, E_{legame}/A per i vari elementi, e il grafico mostra che i nucleoni risultano più strettamente legati negli elementi prossimi al ferro e al nichel. Questa elevata energia di legame costituisce una delle ragioni per le quali ferro e nichel sono così abbondanti nelle meteoriti e nei pianeti rocciosi come la Terra. Per tutti gli altri nuclidi l'energia di legame è inferiore, per cui si può ipotizzare che i nuclei degli atomi leggeri acquistano stabilità «fondendosi», e quelli pesanti l'acquistano subendo la «fissione» e frammentandosi in nuclei più leggeri.

L'energia di legame nucleare si determina applicando la formula di Einstein alla differenza di massa tra il nucleo e l'insieme dei suoi componenti. Ferro e nichel manifestano la massima energia di legame a nucleone.

10C.2 La produzione dell'energia nucleare

In un processo di **fissione** nucleare un nucleo pesante viene scisso in frammenti. In un processo di **fusione**, un nucleo più pesante si forma a partire da nuclei più leggeri. Nel 1938 Lisa Meitner, Otto Hahn e Fritz Strassman si resero conto, bombardando con neutroni atomi pesanti quali l'uranio, che era possibile scindere questi atomi in frammenti minori tramite reazioni di fissione, e che ciò liberava enormi quantità di energia. Si può calcolare l'energia rilasciata nel processo con l'equazione di Einstein. In particolare la variazione di energia in un processo di fissione o fusione è legato alla differenza delle energie di legame dei nuclei iniziali e finali e, di conseguenza, alle loro masse.

ESEMPIO 10C.2 **Il calcolo dell'energia liberata nel corso della fissione**

Supponete di far parte del team scientifico di un impianto nucleare. Dovreste essere in grado di prevedere quanta energia ci si aspetta di ottenere da una reazione di fissione nucleare. Bombardando con neutroni i nuclei di uranio-235, questi si scindono in varie maniere, come una biglia di vetro che si frantumi in diversi pezzi. Secondo uno di questi processi l'uranio-235 dà origine a bario-142 e a cripton-92:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{142}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Si calcoli l'energia (in joule) liberata da 1,0 g di uranio-235 che subisca tale processo di fissione. La massa delle particelle partecipanti è $^{235}_{92}$U, 235,04m_u; $^{142}_{56}$Ba, 141,92m_u; $^{92}_{36}$Kr, 91,92m_u; n, 1,0087m_u.

PREVISIONE I processi di fissione sono impiegati per produrre energia, quindi ci si aspetta che venga rilasciata una grande quantità di energia.

STRATEGIA Conoscendo la perdita di massa, Δm, si può stabilire con l'ausilio dell'equazione di Einstein $\Delta E = \Delta m \times c^2$ l'energia liberata da un atomo di uranio. Si deve quindi calcolare la massa totale delle particelle dei due membri dell'equazione nucleare, determinare la differenza e introdurla nell'equazione. Bisogna quindi determinare il numero di nuclei presenti nel campione in base a $N = m(\text{campione})/m(\text{atomo})$; infine moltiplicare l'energia liberata dalla fissione di un nucleo per il numero di nuclei ottenendo così l'energia liberata dal campione.

RISOLUZIONE

Si calcola la massa di prodotti.

$$\begin{aligned} m(\text{prodotti}) &= m(\text{Ba}) + m(\text{Kr}) + 2m_n \\ &= \{141{,}92 + 91{,}92 + 2(1{,}0087)\}m_u \\ &= 235{,}86m_u \end{aligned}$$

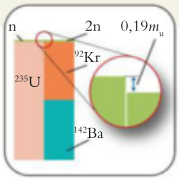
Si calcola la massa dei reagenti.

$$\begin{aligned} m(\text{reagenti}) &= m(\text{U}) + m(\text{n}) \\ &= 235{,}04m_u + 1{,}0087m_u = 236{,}05m_u \end{aligned}$$

Si noti che, sebbene i neutroni figurino ai due membri dell'equazione, non li cancelliamo. Come le equazioni delle reazioni chimiche elementari, le equazioni nucleari illustrano il meccanismo con il quale si svolge il processo.

Si calcola la variazione di massa.

$$\Delta m = 235{,}86m_u - 236{,}05m_u = -0{,}19m_u$$



Si converte in kilogrammi:

$$\Delta m = -0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg} = -3{,}1\ldots \times 10^{-28}\ \text{kg}$$

Si calcola la variazione di energia per la fissione di un nucleo da $\Delta E = \Delta m \times c^2$.

$$\Delta E = (-3{,}1\ldots \times 10^{-28}\ \text{kg}) \times (3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2$$
$$= (-3{,}1 \times 10^{-28}) \times (3{,}00 \times 10^{8})^2\ \text{J} = -2{,}8\ldots \times 10^{-11}\ \text{J}$$

Si trova il numero di atomi, N, nel campione da $N = m(\text{campione})/m(\text{atomo})$.

$$N = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{235{,}04m_u} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{235{,}04 \times (1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg})} = 2{,}56\ldots \times 10^{21}$$

Si calcola la variazione di energia totale da $\Delta E(\text{totale}) = N\Delta E$.

$$\Delta E(\text{totale}) = (2{,}56\ldots \times 10^{21}) \times (-2{,}8\ldots \times 10^{-11}\ \text{J}) = -7{,}3 \times 10^{10}\ \text{J o } 73\ \text{GJ}$$

CONCLUSIONE Come previsto, l'energia rilasciata è elevata; 73 GJ di energia, che valgono 1,3 milioni di volte quella che produrrebbe la combustione di 1,0 g di metano, componente principale del gas naturale.

Autoesame 10C.2A Un'altra modalità di fissione dell'uranio-235 è

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{135}_{52}\text{Te} + {}^{100}_{40}\text{Zr} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

Calcolate la variazione di energia che accompagna la fissione di 1,0 g di uranio-235 secondo questo schema. Le masse in gioco sono $^{235}_{92}$U, 235,04m_u; n, 1,0087m_u; $^{135}_{52}$Te, 134,92m_u; $^{100}_{40}$Zr, 99,92m_u.

[*Risposta*: 77 GJ]

Autoesame 10C.2B Una modalità di fissione indotta dell'uranio-235 è:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{138}_{56}\text{Ba} + {}^{86}_{36}\text{Kr} + 12\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Quanta energia si libera quando 1,0 g di uranio-235 va incontro a questo tipo di fissione? Le altre masse necessarie sono $^{138}_{56}$Ba, 137,91 m_u; $^{86}_{36}$Kr, 85,91m_u.

Esercizi correlati 10C.5, 10C.6, 10C.9, 10C.10

La **fissione nucleare spontanea** ha luogo quando le naturali oscillazioni di un nucleo pesante ne provocano la scissione in due nuclei di massa comparabile. Ne è un esempio la disintegrazione dell'americio-244 in iodio e molibdeno:

$$^{244}_{95}\text{Am} \longrightarrow {}^{134}_{53}\text{I} + {}^{107}_{42}\text{Mo} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

La fissione non si verifica sempre esattamente nella stessa maniera. Per esempio, tra i prodotti di fissione dell'uranio-235 sono stati identificati oltre 200 isotopi di 35 elementi diversi, e la maggior parte di essi ha massa compresa tra 90 e 130 (Figura 10C.2).

La **fissione nucleare indotta** è causata dal bombardamento di un nucleo pesante con i neutroni (Figura 10C.3). Il nucleo si spezza in due frammenti quando colpito da un proiettile. I nuclei capaci di subire la fissione indotta si dicono **fissionabili**, e per la maggior parte di essi la fissione si verifica solo a condizione che i neutroni entranti viaggino tanto velocemente da «perforare» il nucleo e frammentarlo nell'impatto; l'uranio-238 subisce la fissione in questa maniera. I **nuclei fissili**, invece, sono quelli che possono essere indotti a scindersi anche per urto di neutroni lenti. Tra di essi si annoverano l'uranio-235, l'uranio-233 e il plutonio-239: i combustibili degli impianti nucleari.

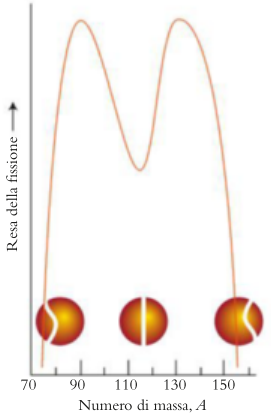


Figura 10C.2 La resa della fissione dell'uranio 235. Si noti che la maggior parte dei prodotti di fissione si situa nelle regioni prossime ad A = 90 e 130, mentre relativamente pochi nuclei corrispondono a una fissione simmetrica (A prossimo a 117).

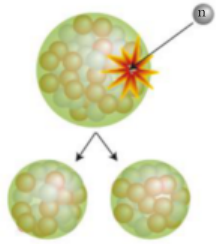


Figura 10C.3 Nella fissione nucleare indotta l'impatto di un neutrone causa la rottura del nucleo.

Una volta indotta, la fissione può continuare anche se è stato interrotto l'afflusso dei neutroni esterni, posto che essa stessa dia luogo a produzione di neutroni. Una tale fissione autoalimentata ha luogo nell'uranio-235, il quale subisce più processi di fissione, compreso

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Se i tre neutroni prodotti colpiscono altrettanti nuclei fissili, dopo il primo ciclo di fissione esisteranno nove neutroni, capaci a loro volta di causare la fissione di nove altri nuclei. I neutroni si comportano da propagatori di una reazione nucleare a catena.

I neutroni prodotti dalla reazione a catena si muovono molto velocemente, e la maggior parte sfugge nell'ambiente senza riuscire a collidere con altri nuclei fissionabili; se, però, il campione contiene un numero sufficientemente grande di nuclei di uranio, verrà catturato un numero abbastanza alto di neutroni da mantenere viva la reazione a catena. In questo caso si parla di **massa critica**, cioè la massa di materiale fissionabile al di sopra della quale sfuggono così pochi neutroni dal campione che la reazione a catena di fissione riesce ad autoalimentarsi. Se un campione è **supercritico**, cioè ha massa eccedente il valore critico, la reazione sarà non solo autoalimentata, ma anche difficile da controllare, e potrà risolversi in un'esplosione. La massa critica di una sfera solida di plutonio puro di normale densità si aggira sui 15 kg, e ha pressappoco le dimensioni di un pompelmo.

Nei reattori nucleari la fissione esplosiva non può avvenire, perché il combustibile non è sufficientemente denso. Qui i reattori sostengono una reazione a catena controllata e molto più lenta, sfruttando efficientemente un numero limitato di neutroni e rallentandoli preliminarmente. Il combustibile è foggiato in lunghe barre e inserito in un **moderatore**, un materiale che rallenta i neutroni mentre passano tra le barre; i neutroni più lenti hanno maggiore probabilità di collidere con un nucleo (Figura 10C.4). Il primo moderatore utilizzato fu la grafite, ma anche l'acqua pesante, D_2O, è un moderatore efficiente; i reattori ad acqua leggera (noti con l'acronimo LWR, dall'inglese *Light Water Reactor*) utilizzano come moderatore l'acqua ordinaria e rappresentano i reattori nucleari più diffusi in molte aree, tra cui gli Stati Uniti.

Se la velocità della reazione a catena supera un certo livello, il reattore si riscalderà eccessivamente e potrà fondere. Le barre di controllo, fatte di elementi capaci di assorbire i neutroni, per esempio boro o cadmio, vengono interposte tra quelle del combustibile per controllare il numero di neutroni disponibili e la velocità della reazione.

I reattori nucleari non causano inquinamento chimico, ma producono rifiuti radioattivi altamente pericolosi. Per questo si indaga un altro tipo di reazione nucleare per generare energia, praticamente esente da scorie radioattive di lunga durata, e il cui combustibile, abbondante, si estrae facilmente dall'acqua di mare. Si tratta della **fusione** dei nuclei di idrogeno a formare nuclei di elio.

Poiché passando dagli elementi leggeri come l'idrogeno a quelli più pesanti l'energia di legame nucleare aumenta, quando dei nuclei leggeri si fondono viene liberata molta energia. Sfortunatamente l'intensa repulsione elettrica tra i protoni ne rende difficile un avvicinamento tale da permettere la fusione. I nuclei degli isotopi più pesanti dell'idrogeno si fondono però più agevolmente, perché i neutroni in più contribuiscono alla forza forte. Per realizzare le elevate energie cinetiche necessarie ad assicurare urti efficaci i reattori di fusione devono funzionare a temperature superiori ai 10^8 K. Un metodo per ottenere un rilascio di energia nucleare controllato consiste nello scaldare un **plasma**, o gas ionizzato, facendo passare una corrente elettrica attraverso di esso.

L'energia nucleare può essere estratta facendo svolgere una reazione nucleare nella massa critica di un materiale fissionabile. La fusione nucleare sfrutta l'energia liberata quando nuclei leggeri si fondono in nuclei di massa maggiore.

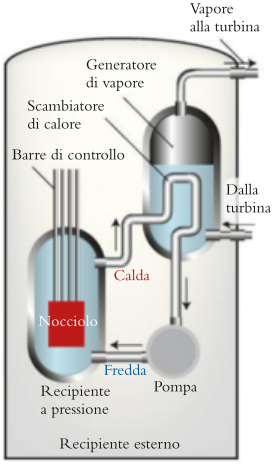


Figura 10C.4 Rappresentazione schematica di un tipo di reattore nucleare nel quale l'acqua agisce da moderatore per la reazione nucleare. In questo reattore ad acqua pressurizzata (PWR) il refrigerante è appunto l'acqua sotto pressione. Le reazioni di fissione producono calore che fa bollire l'acqua del generatore di vapore; il vapore risultante mette in moto le turbine che generano elettricità.

10C.3 La chimica dell'energia nucleare

La chimica entra in gioco al momento di preparare l'uranio, di recuperare importanti prodotti di fissione e di smaltire o di utilizzare in sicurezza i rifiuti nucleari. Il più importante dei minerali dell'uranio è la *pechblenda*, UO_2 (Figura 10C.5), gran parte della quale è ricavata dalle miniere a cielo aperto del Nuovo Messico e del Wyoming (Stati Uniti). Si riduce il minerale nel metallo e lo si **arricchisce**, cioè si aumenta l'abbondanza di un determinato isotopo, nella fattispecie l'uranio-235. L'abbondanza naturale di quest'ultimo è di circa lo 0,7%, mentre per l'utilizzazione nei reattori nucleari occorre portare questa percentuale al 3% circa.

Il procedimento di arricchimento sfrutta la piccola differenza di massa tra gli esafluoruri dell'uranio-235 e dell'uranio-238. La prima tecnica messa a punto trasforma l'uranio nel corrispondente esafluoruro, UF_6, facilmente volatile. Le differenti velocità di effusione dei due fluoruri isotopici consentono poi di separarli. Dalla legge dell'effusione di Graham (velocità di effusione $\propto 1/(\text{massa molare})^{1/2}$; Capitolo 3D), si ha che il rapporto tra la velocità di effusione di $^{235}UF_6$ (massa molare 349,0 g·mol^{-1}) e quella di $^{238}UF_6$ (massa molare 352,1 g·mol^{-1}) è

$$\frac{\text{velocità di effusione } {}^{235}UF_6}{\text{velocità di effusione } {}^{238}UF_6} = \sqrt{\frac{352{,}1}{349{,}0}} = 1{,}004$$

Essendo tale rapporto prossimo all'unità, occorre far effondere i vapori ripetutamente attraverso barriere porose costituite da schermi con un gran numero di fori piccolissimi. Nella pratica è necessario rifarlo per migliaia di volte.

Il processo basato sull'effusione è tecnicamente impegnativo e consuma una grande quantità di energia, perciò scienziati e ingegneri continuano a ricercare alternative valide ai fini dell'arricchimento. Una di queste si basa su una centrifuga che mette in rotazione i campioni di vapore di esafluoruro di uranio a velocità altissime. La rotazione sospinge verso l'esterno le più pesanti molecole di $^{238}UF_6$, che si raccolgono allo stato solido alla periferia del rotore, lasciando una elevata proporzione di $^{235}UF_6$ vicino all'asse del rotore, da dove si può estrarre il composto.

Il combustibile nucleare esaurito rimane radioattivo ed è costituito da una miscela di uranio e di prodotti della fissione. I rifiuti dei reattori nucleari possono essere trattati, e alcuni riutilizzati, ma la percentuale trattata dipende dal prezzo dell'uranio. Quando il prezzo è alto, come è stato all'inizio del ventunesimo secolo, la maggior parte delle scorie nucleari è trattata per il riutilizzo.

Il trattamento delle scorie nucleari è complesso. Occorre recuperare l'eventuale uranio-235 residuo, estrarre tutto il plutonio prodotto e conservare in sicurezza i prodotti di fissione inutili ma radioattivi (Figura 10C.6). I prodotti di fissione altamente radioattivi (HRF) provenienti dalle barre di combustibile nucleare devono essere conservati fino a quando non sono più pericolosi (circa 10 tempi di dimezzamento). Generalmente vengono sotterrati, ma anche questo non è un metodo privo di rischi. I bidoni metallici possono corrodersi, lasciando filtrare rifiuti radioattivi liquidi nelle falde acquifere dalle quali si trae l'acqua potabile (Figura 10C.7). Le perdite possono essere minimizzate incorporando i prodotti HRF in un vetro, una trama solida e complessa di atomi di silicio e di ossigeno, attraverso un processo chiamato *vetrificazione*. La maggior parte delle scorie della fissione è costituita da ossidi simili a quelli che costituiscono uno dei componenti del vetro: si tratta di specie capaci di dar vita a reticoli Si—O relativamente disordinati anziché di indurre la cristallizzazione in assetti ordinati di atomi. La cristallizzazione è pericolosa, perché le regioni cristalline si fratturano con facilità, esponendo all'umidità i materiali radioattivi incor-



Figura 10C.5 La pechblenda è un minerale di uranio molto comune. Si tratta di una varietà di uranite, UO_2. (Chip Clarck / Fundamental Photographs, NYC).

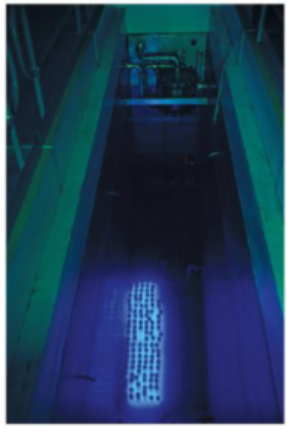


Figura 10C.6 I contenitori dei rifiuti ad alto tenore radioattivo, tra i quali cesio-137 e stronzio-90, emettono luce sotto lo strato protettivo di acqua. Se i recipienti non fossero schermati la radiazione proveniente da questi serbatoi sarebbe così intensa da provocare la morte nel giro di 4 s. Il bagliore blu è dovuto alla radiazione Cherenkov. Essa appare quando particelle cariche attraversano un mezzo a una velocità superiore a quella della luce nel mezzo stesso (acqua in questo caso). (Earl Roberge/Science Source.)



Figura 10C.7 Questo bidone di scorie radioattive dopo 35 anni da quando era stato sotterrato, si è corroso e ha lasciato filtrare nel terreno materiali radioattivi. Il bidone era collocato in una delle discariche di rifiuti nucleari dell'impianto di ricerca e di produzione nucleare presso il Dipartimento dell'energia di Hanford, Washington. Molte discariche di questo impianto sono state gravemente contaminate ed è stato necessario bonificare e riconfigurarle per uno stoccaggio più sicuro. (Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti.)

porati. L'acqua li potrebbe disciogliere e trasportare lontano dall'area di immagazzinamento. Un'alternativa consiste nell'incorporare le scorie radioattive in materiali ceramici duri (vedi *Interludio* al termine del Focus 3), esemplificati dal Synroc, una ceramica a base di titanio, resistente alle fratture, capace di accettare i rifiuti radioattivi nel proprio reticolo.

L'uranio è estratto tramite una serie di reazioni che conducono all'esafluoruro di uranio; gli isotopi si separano poi con vari procedimenti. Una parte dei rifiuti radioattivi attualmente è trasformata in vetri o in materiali ceramici atti a consentirne la conservazione sotto terra.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete scoperto che l'energia contenuta in un nucleo è espressa come l'energia di legame nucleare che si può calcolare dalla differenza tra le masse del nucleo e dei suoi nucleoni (e, in pratica, dalla massa del nuclide). Inoltre avete scoperto che tale energia può essere liberata; infine, avete avuto qualche cenno sul contributo dato dai chimici nella gestione delle scorie nucleari.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Calcolare l'energia di legame nucleare date le informazioni sulla massa (Esempio 10C.1).
- ☐ **2.** Calcolare l'energia che si libera durante una reazione nucleare (Esempio 10C.2).

CAPITOLO 10C Esercizi

10C.1 Il Sole emette energia radiante al tasso di $3{,}9 \times 10^{26}$ $J \cdot s^{-1}$. Qual è la velocità con la quale perde massa (in kilogrammi per secondo)?

10C.2 (a) Per la reazione di fusione $6\ D \rightarrow 2\ {}^4He + 2\ {}^1H + 2\ n$ un certo campione di deuterio libera 3×10^8 kJ di energia (D corrisponde a ^2H) . Qual è (in grammi) la perdita di massa? (b) Qual era la massa del deuterio trasformato? La massa molare del deuterio è 2,014 $g \cdot mol^{-1}$.

10C.3 Calcolate l'energia di legame per nucleone ($J \cdot$nucleone^{-1}) di (a) ^{62}Ni, $61{,}928346\,m_u$; (b) ^{239}Pu, $239{,}0522\,m_u$; (c) ^2H, $2{,}0141\,m_u$; (d) ^3H, $3{,}01605\,m_u$. (e) Qual è il nuclide più stabile?

10C.4 Calcolate l'energia di legame per nucleone ($J \cdot$nucleone^{-1}) di (a) ^{98}Mo, $97{,}9055\,m_u$; (b) ^{151}Eu, $150{,}9196\,m_u$; (c) ^{56}Fe, $55{,}9349\,m_u$; (d) ^{232}Th, $232{,}0382\,m_u$. (e) Qual è il nuclide più stabile?

10C.5 Calcolate l'energia liberata per grammo di materiale di partenza nella reazione di fusione rappresentata da ognuna delle equazioni seguenti.

(a) $D + D \rightarrow {}^3He + n$ (D, $2{,}0141\,m_u$; ^3He, $3{,}0160\,m_u$)

(b) $^3He + D \rightarrow {}^4He + {}^1H$ (^1H, $1{,}0078\,m_u$; ^4He, $4{,}0026\,m_u$)

(c) $^7Li + {}^1H \rightarrow 2\ {}^4He$ (^7Li, $7{,}0160\,m_u$)

(d) $D + T \rightarrow {}^4He + n$ (T, $3{,}0160\,m_u$); (D corrisponde ad ^2H e T corrisponde ad ^3H)

10C.6 Calcolate l'energia liberata per grammo di materiale di partenza nella reazione di fusione rappresentata da ognuna delle equazioni seguenti.

(a) $^7Li + {}^1H \rightarrow n + {}^7Be$
(^1H, $1{,}0078\,m_u$; ^7Li, $7{,}0160\,m_u$; ^7Be, $7{,}0169\,m_u$)

(b) $^{59}Co + D \rightarrow {}^1H + {}^{60}Co$
(^{59}Co, $58{,}9332\,m_u$; ^{60}Co, $59{,}9529\,m_u$; D, $2{,}0141\,m_u$)

(c) $^{40}K + \beta \rightarrow {}^{40}Ar$
(^{40}K, $39{,}9640\,m_u$; ^{40}Ar, $39{,}9624\,m_u$; β, $0{,}0005\,m_u$)

(d) $^{10}B + n \rightarrow {}^4He + {}^7Li$ (^{10}B, $10{,}0129\,m_u$; ^4He, $4{,}0026\,m_u$)

10C.7 Il sodio-24 ($23{,}99096\,m_u$) decade a magnesio-24 ($23{,}985\,04\,m_u$). (a) Scrivete l'equazione nucleare corrispondente. (b) Determinate la variazione di energia che accompagna il decadimento. (c) Calcolate la variazione di energia di legame a nucleone.

10C.8 (a) Quanta energia viene emessa in ciascun decadimento α del plutonio-234? (^{234}Pu, $234{,}0433\,m_u$; ^{230}U, $230{,}0339\,m_u$). (b) Il tempo di dimezzamento del plutonio-234 è 8,8 h. Quanto calore si libera a seguito del decadimento α di un campione di 1,00 μg di plutonio-234 nel corso di 24 h?

10C.9 Una delle reazioni di fissione che avvengono all'interno dei reattori nucleari è

$$^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow {}^{139}_{56}Ba + {}^{94}_{36}Kr + 3\ {}^1_0n$$

(a) Calcolate l'energia rilasciata (in joules) quando 5,0 g di uranio-235 vanno incontro a questa reazione. La massa degli isotopi è $^{235}_{92}U$, $235{,}04\,m_u$; $^{139}_{56}Ba$, $138{,}91\,m_u$; $^{94}_{36}Kr$, 93,93; ^1_0n, $1{,}0087\,m_u$. (b) Calcolate la massa di carbone che dovrebbe essere bruciata per rilasciare la stessa quantità di energia. Assumete che il carbone sia completamente composto da grafite.

10C.10 Una delle reazioni di fissione che avvengono all'interno dei reattori nucleari è

$$^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow {}^{140}_{54}Xe + {}^{92}_{38}Sr + 4\ {}^1_0n$$

(a) Calcolate l'energia rilasciata (in joules) quando 5,0 g di uranio-235 vanno incontro a questa reazione. La massa degli isotopi è $^{235}_{92}U$, $235{,}04\,m_u$; $^{140}_{54}Xe$, $139{,}92\,m_u$; $^{92}_{38}Sr$, 91,91; ^1_0n, $1{,}0087\,m_u$. (b) Calcolate la massa di carbone che dovrebbe essere bruciata per rilasciare la stessa quantità di energia. Assumete che il carbone sia completamente composto da grafite.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 10.

FOCUS 10 Esempio integrato online

La terapia a raggi alfa mirati (*targeted alpha therapy*, TAT) è un trattamento che sta guadagnando importanza come cura contro il cancro. La procedura prevede la somministrazione di un farmaco che contiene un nuclide emettitore di raggi α legato a una molecola attiva assorbita prevalentemente dal tessuto canceroso. Poiché le particelle α sono fortemente dannose per i tessuti molli ma non penetrano molto in profondità il danno cellulare colpisce solo una piccola zona localizzata. State sviluppando nuovi farmaci per la TAT e considerate l'uso dell'astato-211 come sorgente α. Avete però bisogno di comprendere le sue caratteristiche di decadimento. (a) Prevedete l'identità del nucleo figlio che si forma quando ^{211}At subisce un decadimento α e scrivete la reazione nucleare corrispondente. (b) L'energia rilasciata dal decadimento di un nucleo di ^{211}At corrisponde a 5,97 MeV. Prevedete la massa del nuclide figlio sapendo che la massa del ^{211}At è 210,9875m_u e che quella di ^{4}He è 4,0026 m_u. (c) il tempo di dimezzamento del ^{211}At è 7,2 h. Quanto deve attendere un paziente prima che il 95 % del farmaco somministrato contenente ^{211}At abbia subito il decadimento nucleare?

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 10 Esercizi

Il simbolo SI per 1 anno è 1 a. Si utilizzano i prefissi consueti: 1ka = 10^3 a e 1 Ga = 10^9 a.

10.1 Stabilite se le seguenti affermazioni sono vere o false e in quest'ultimo caso spiegate perché. (a) La dose equivalente è minore della dose effettiva di radiazioni perché prende in considerazione i differenti effetti dei diversi tipi di radiazione. (b) L'esposizione a una radiazione di 1×10^8 Bq è più pericolosa dell'esposizione a una di 10 Ci. (c) Il decadimento radioattivo spontaneo segue una cinetica del primo ordine.

10.2 Stabilite se le seguenti affermazioni sono vere o false e in quest'ultimo caso spiegate perché. (a) I nuclei fissili possono subire la fissione per collisione con neutroni lenti, mentre i neutroni veloci sono richiesti per scindere i nuclei fissionabili. (b) Perché avvenga la fusione le particelle che collidono devono possedere energia cinetica elevata. (c) Quanto maggiore è l'energia di legame per nucleone, tanto più stabile è il nucleo.

10.3 (a) Quanti nuclei di radon-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) decadono al minuto nel produrre un'attività di 4 pCi? (b) Una stanza da bagno in un appartamento seminterrato misura 2,0 m × 3,0 m × 2,5 m. Se l'attività del radon-222 nell'ambiente è di 4,0 pCi·L^{-1}, quanti nuclei si disintegrano durante una doccia che dura 5,0 min?

10.4 Il trizio decade per emissione β, e la particella β emessa ha energia 0,0186 MeV (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J). Se un campione di 1,0 g di tessuto assorbe il 10% dei prodotti di decadimento di 1,0 mg di trizio, quale dose equivalente assorbe il tessuto?

10.5 Si constata che $2{,}0 \times 10^{-5}$ mol di atomi di radon-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) sono filtrati in un seminterrato chiuso del volume di $2{,}0 \times 10^3$ m^3. (a) Qual è l'iniziale attività del radon in picocurie per litro (pCi·L^{-1})? (b) Quanti atomi di ^{222}Rn rimarranno nel tempo di una giornata (24 h)? (c) Quanto impiegherà il radon a decadere fino a un livello inferiore a quello raccomandato di 4 pCi·L^{-1}?

10.6 Un campione radioattivo contiene ^{32}P (tempo di dimezzamento 14,28 d), ^{33}S (tempo di dimezzamento 87,2 d) e ^{59}Fe (tempo di dimezzamento 44,6 d). Dopo 90 giorni il campione della massa originaria di 8,00 g contiene 0,0254 g di ^{32}P, 1,466 g di ^{33}S e 0,744 g di ^{59}Fe. Qual era la composizione percentuale (in massa) del campione originario?

10.7 L'uranio-238 decade attraverso una serie di emissioni α e β fino a piombo-206, con un tempo di dimezzamento complessivo di 4,5 Ga. Quale età avrà un minerale contenente uranio che presenta un rapporto ^{238}U/^{206}Pb di (a) 1,00; (b) 1,25?

10.8 Supponiamo l'esistenza di un pianeta sul quale la vita si basa sul silicio invece che sul carbonio. Tuttavia, l'impatto di un meteorite ha distrutto gran parte delle forme di vita. Per stabilire quanto tempo prima si sia verificato l'impatto si è misurata l'attività del silicio-32, il cui tempo di dimezzamento è pari a $1{,}6 \times 10^2$ a, in reperti fossili di specie morte in seguito all'impatto e in specie ancora in vita. Nei campioni fossili si è trovata un'attività pari allo 0,015% dell'attività dei campioni in vita. Quanto tempo fa si è verificato l'impatto?

10.9 Il tecnezio-99m si produce con una sequenza di reazioni nelle quali il molibdeno-98 viene bombardato con neutroni per formare il molibdeno-99, che subisce una disintegrazione β convertendosi in tecnezio-99m. (a) Scrivete le equazioni nucleari bilanciate per la sequenza. (b) Confrontate il rapporto neutroni/protoni del prodotto finale con quello del molibdeno-99m. Quale è più vicino alla banda di stabilità?

10.10 L'attinio-225 decade mediante l'emissione in successione di tre particelle α. (a) Scrivete le equazioni nucleari per i tre processi di decadimento. (b) Confrontate il rapporto neutroni/protoni del prodotto finale con quello dell'attinio-225. Quale è più vicino alla banda di stabilità?

10.11 Quale volume di elio sarà raccolto a 1,0 atm e 298 K se si conservano 2.5 g di ^{222}Rn in un recipiente in grado di espandersi per rimanere a pressione costante per 23 d? (^{222}Rn decade a ^{218}Po con tempo di dimezzamento di 3,824 d.)

10.12 Si pensa di realizzare un deposito di scorie radioattive nelle vicinanze del vostro paese e vi viene chiesto di predisporre una perizia sul livello di trattamento che le scorie radioattive devono subire e sulle modalità di immagazzinamento. Nel vostro documento prendete in esame i vantag-

gi e gli svantaggi di almeno tre modalità di stoccaggio dei rifiuti radioattivi.

10.13 La radioattività di un campione di $Na_2{}^{14}CO_3$ è stata misurata registrando il tempo richiesto per conteggiare 8000 decadimenti. Si sono registrati cinque tempi: 21,25, 23,46, 20,97, 22,54 e 23,01 min. Si è misurata la radiazione di fondo registrando il tempo necessario per 500 decadimenti: 5,26, 5,12 e 4,95 min. Qual è il livello medio di radioattività nel campione di $Na_2{}^{14}CO_3$ corretto per la radiazione di fondo in (a) decadimenti al minuto, (b) microcurie?

10.14 (a) Utilizzando un programma per l'elaborazione dei grafici, riportate in grafico la frazione di ^{14}C che rimane in un campione archeologico di 40.0 ka in funzione del tempo. Per convenienza utilizzate intervalli di 1000 a. (b) Riportate in grafico il logaritmo naturale della frazione di ^{14}C che rimane in funzione del tempo. (c) Dopo quanto tempo nel campione rimane meno dell'1,00% del ^{14}C originale?

10.15 I prodotti radiofarmaceutici servono a due scopi generali: (1) possono essere utilizzati per *rilevare* o per fornire l'*immagine* di problemi biologici come i tumori, e (2) possono essere applicati alla *cura* di una malattia. Quale tipo di radiazione (α, β o γ) sarebbe più adatta (a) alla rilevazione e (b) alla terapia? Giustificate le risposte. (c) Reperite in letteratura il nome di almeno due nuclidi che siano serviti a costruire l'immagine dei tessuti organici. (d) Qual è il tempo di dimezzamento di questi due nuclidi?

10.16 Gli ioni dei metalli radioattivi che presentano tempo di dimezzamento breve sono oggetto di ricerca intensa in campo farmaceutico. La strategia consiste nel fissare un ligando ben progettato a uno ione metallico in maniera che il complesso si aggreghi con selettività elevata a un particolare tipo di tessuto. Quali proprietà del ligando sono importanti per progettare agenti terapeutici efficaci nel campo dei radiofarmaci?

10.17 Il sodio-24 è usato per registrare la circolazione sanguigna. (a) Se 2,0 mg di sodio presentano un'attività di 17,3 Ci, qual è la costante di disintegrazione e quale il tempo di dimezzamento? (b) Quale massa di sodio-24 è rimasta dopo 2,0 d? La massa di un atomo di sodio-24 è $24m_u$.

10.18 Il positrone possiede la stessa massa dell'elettrone, ma carica contraria. Quando un positrone emesso da una macchina PET incontra un elettrone, nell'organismo si verifica l'annichilimento: si produce energia elettromagnetica e non rimane alcuna materia. Quanta energia (in joule) genera l'incontro? Vedi Scheda 10A.1.

10.19 I nuclei che emettono positroni si situano al di sopra o al di sotto della banda di stabilità? Quale degli isotopi seguenti sarebbe indicato per eseguire la PET? Spiegate il vostro ragionamento e scrivete l'equazione relativa al decadimento: (a) ^{18}O; (b) ^{13}N; (c) ^{11}C; (d) ^{20}F; (e) ^{15}O. Vedi Scheda 10A.1.

10.20 Il tempo di dimezzamento biologico di un radioisotopo è il tempo necessario al corpo per l'escrezione di metà della sua quantità iniziale. Il *tempo di dimezzamento effettivo* è il tempo necessario perché un radioisotopo nel corpo si riduca a metà della sua quantità iniziale attraverso il processo cumulativo di decadimento nucleare ed escrezione. Lo zolfo-35 ($t_{1/2}$= 87,4 d) è usato nella ricerca contro il cancro. Il suo tempo di dimezzamento biologico nel corpo è 90 d. Qual è il tempo di dimezzamento effettivo dello zolfo-35?

10.21 Il bario-140 ($t_{1/2}$= 12,8 d) è stato rilasciato nell'incendio dell'impianto nucleare di Chernobyl e ha contaminato alcuni prodotti agricoli della regione. Il suo tempo di dimezzamento biologico nel corpo è 65 d. Qual è il tempo di dimezzamento effettivo del bario-140 (vedi Esercizio 10.20)?

FOCUS 10 Esercizio integrato

10.22 Una persona affetta da anemia perniciosa è carente di un «fattore intrinseco», un composto essenziale per l'assorbimento della vitamina B_{12} e per il suo immagazzinamento nel fegato. La diagnosi trova conferma con il test di Schilling. In questo test il paziente assume una piccola dose di vitamina B_{12} marcata con isotopi radioattivi del cobalto (^{57}Co o ^{58}Co) e in seguito una dose saturante di B_{12} non marcata che rilascia quella immagazzinata. Se il paziente possiede il fattore intrinseco, il campione di urine raccolto nelle 24 ore conterrà il 13-15% della B_{12} marcata, se il fattore intrinseco è assente ne sarà secreto meno del 6%. Successivamente si somministra al paziente il fattore intrinseco e si ripete il test per un confronto. Nell'esecuzione di un test di Schilling, un paziente ha assunto una capsula contenente 0,5 μCi di $^{58}CoB_{12}$, seguita da 1,0 mg di B_{12} non marcata. Nell'arco delle 24 ore si sono raccolti 1200 mL di urine. Un campione di 3,0 mL di urine ha fornito 83 cpm (conteggi al minuto) e un campione standard di pari volume contenente 0,40 nCi per mL ha fornito 910 cpm. Il test è stato ripetuto una settimana dopo con la somministrazione di 30 mg del fattore intrinseco. Il campione di 3,0 mL di urine del secondo test ha fornito 120 cpm. Il tempo di dimezzamento di ^{58}Co è 72 d.

(a) Calcolate la percentuale di ^{58}Co eliminata per escrezione con e senza il fattore intrinseco. Assumete che il primo test non contamini il secondo.

(b) Quale sarebbe l'attività di $^{58}CoB_{12}$ nella capsula originaria posto che fosse stata conservata per 7 giorni?

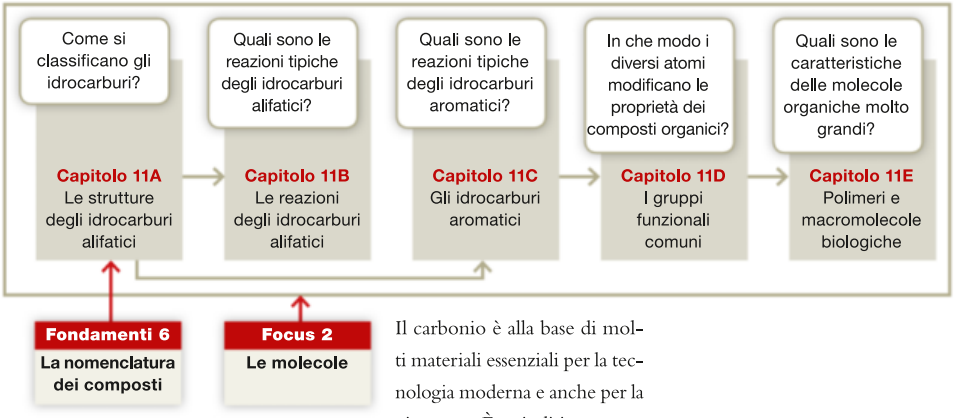
(c) Se il tempo di dimezzamento biologico di B_{12} è 180 giorni, qual è il tempo di dimezzamento effettivo di $^{58}CoB_{12}$ nel corpo del paziente? Vedi l'Esercizio 10.20.

(d) Utilizzate il tempo di dimezzamento effettivo di $^{58}CoB_{12}$ per determinare quale frazione dei conteggi del secondo test sia imputabile alla dose assunta nel primo test.

(e) Il radioisotopo ^{58}Co decade in un altro radioisotopo, ^{59}Fe. La massa totale del ferro nel paziente era di 2,5 g. Se tutto il ^{59}Fe prodotto dal primo test fosse incorporato nell'emoglobina, quale percentuale del ferro totale sarebbe dovuta al ^{59}Fe il giorno dopo il test? Trascurate il decadimento di ^{59}Fe.

FOCUS 11

La chimica organica



Il carbonio è alla base di molti materiali essenziali per la tecnologia moderna e anche per la vita stessa. È quindi importante capire quali composti possa formare il carbonio e quali reazioni avvengano tra loro, non solo per conoscere su che cosa si basa l'attuale progresso tecnologico e medico, ma anche per la nostra stessa sopravvivenza. Il carbonio forma un numero di composti talmente elevato che un intero campo della chimica, la chimica organica, è dedicato al loro studio. Gli atomi di carbonio sono così versatili in quanto possono concatenarsi per formare catene e anelli di estrema varietà. Ciò permette all'elemento di formare migliaia di complesse biomolecole che contribuiscono alla struttura e alla funzione di ogni organismo sulla Terra.

I primi tre capitoli di questo Focus si occupano degli «idrocarburi», composti costituiti solo da carbonio e idrogeno. Il Capitolo 11A tratta le strutture dei cosiddetti composti alifatici, mentre il Capitolo 11B si occupa delle loro reazioni; il Capitolo 11C descrive sia la struttura sia le reazioni di un secondo gruppo di composti, i composti «aromatici».

I due capitoli finali trattano i composti organici contenenti atomi o elementi diversi dal carbonio e dall'idrogeno. Il Capitolo 11D introduce le proprietà e le strutture di alcuni gruppi di questi atomi e illustra alcuni meccanismi caratteristici attraverso cui questi gruppi modificano gli idrocarburi. Un ruolo fondamentale è quello di permettere la formazione di lunghe catene. Il Capitolo 11E spiega come essi vengono usati per creare i polimeri che sono una delle caratteristiche del mondo moderno. Come in molti altri campi, la natura ha preceduto le esplorazioni dei chimici. La parte finale di questo capitolo mostra il ruolo dei composti organici in natura: come essi ci mantengono, ci nutrono e consentono a noi di riprodurci.

CAPITOLO **11A**

Le strutture degli idrocarburi alifatici

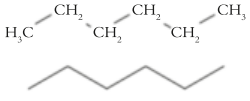
Come si classificano gli idrocarburi?

Quali sono le reazioni tipiche degli idrocarburi alifatici?

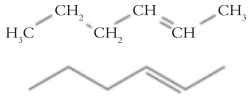
Capitolo 11A Le strutture degli idrocarburi alifatici → **Capitolo 11B** Le reazioni degli idrocarburi alifatici

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Sulla Terra ogni forma di vita si basa sui composti del carbonio, e altrettanto vale per i combustibili, per i cibi e per gli abiti che indossiamo. Essi sono il fondamento dell'industria petrolchimica e si usano per realizzare i materiali compositi e i polimeri forti e flessibili che consentono la comunicazione e i trasporti.

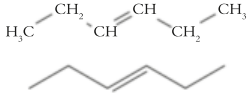
Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sull'introduzione alle formule organiche e alla nomenclatura trattata in *Fondamenti* C e D, sulla struttura delle molecole (Focus 2), sulle forze intermolecolari (Capitolo 3F), sull'entalpia di reazione (Capitolo 4D), sui meccanismi di reazione (Capitolo 7C) e sul concetto di isomeri (Capitolo 9C).



3 Esano, C_6H_{14}

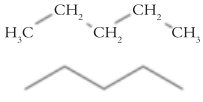


4 2-Esene, C_6H_{12}

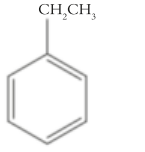


5 3-Esene, C_6H_{12}

Un idrocarburo è un composto costituito esclusivamente da carbonio e idrogeno. Esistono due classi generali di idrocarburi: alifatici e aromatici. Gli **idrocarburi alifatici** non hanno anelli aromatici simili a quelli del benzene mentre gli **idrocarburi aromatici** ne hanno almeno uno. Il composto illustrato in (**1**) è alifatico, il composto (**2**) è aromatico. Si possono descrivere le molecole più complesse come costituite da una «regione aromatica», formata da anelli benzenici, e una «regione alifatica», formata da catene di atomi di carbonio. Gli idrocarburi alifatici possono essere visti come l'intelaiatura basilare di molti composti organici, non solo degli stessi idrocarburi.



1 Pentano, C_5H_{12}



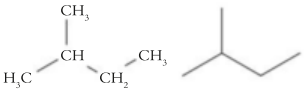
2 Etilbenzene, $C_6H_5CH_2CH_3$

11A.1 I tipi di idrocarburi alifatici

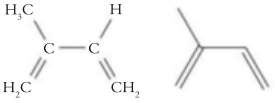
Gli idrocarburi alifatici si dividono in due grandi classi in base al tipo di legame che congiunge gli atomi di carbonio. Un **idrocarburo saturo** è un idrocarburo alifatico che non comprende legami multipli carbonio-carbonio; un **idrocarburo insaturo** ha uno o più doppi o tripli legami carbonio-carbonio. Ai composti di questa seconda categoria si può addizionare altro idrogeno, mentre i composti che contengono soltanto legami semplici ne sono «saturi». Il composto (**3**) è saturo; i composti (**4**) e (**5**) sono insaturi.

Poiché molte molecole organiche sono piuttosto complicate, i chimici hanno ideato un modo semplice di rappresentarne la struttura. Spesso basta riportare la **formula di struttura condensata**, che mostra come si raggruppano gli atomi (vedi *Fondamenti* C). Per esempio $CH_3CH_2CH_2CH_3$ è la formula condensata per il butano e $CH_3CH(CH_3)CH_3$ è quella per il metilpropano. Le parentesi che racchiudono il gruppo CH_3 dicono che esso si lega all'atomo di carbonio alla sua sinistra (o, se la formula non ha inizio proprio con il gruppo tra parentesi, al carbonio di destra). Quando più gruppi di atomi si ripetono, li si raccoglie, per cui si potrà formulare il butano $CH_3(CH_2)_2CH_3$ e il metilpropano $(CH_3)_3CH$.

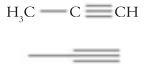
Una forma ancora più semplice di rappresentazione degli idrocarburi è la «struttura lineare» (presentata in *Fondamenti* C) che rappresenta una catena di atomi di carbonio con una spezzata, nella quale ogni estremità di segmento rappresenta a sua volta un atomo di carbonio. Dato che nei composti organici il carbonio presenta quasi sempre la valenza 4, non occorre mostrare esplicitamente i legami con gli atomi di H. Basta introdurre mentalmente il giusto numero di atomi di idrogeno, come si vede per il metilbutano (**6**), l'isoprene (**7**) e il propi-



6 Metilbutano, $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$



7 Isoprene, $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$

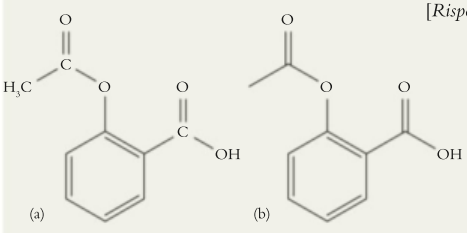


8 Propino, $CH_3C{\equiv}CH$

no (**8**). Un anello benzenico si rappresenta spesso o con un esagono di singoli e doppi legami alternati o come un cerchio inscritto in un esagono (Capitolo 2B); occorre ricordare che ogni suo atomo di carbonio ne lega uno di idrogeno.

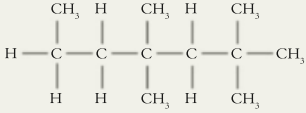
Autoesame 11A.1A Disegnate (a) la struttura lineare dell'aspirina (**9a**) e (b) la formula di struttura di $CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$.

[*Risposta*: (a) (**9b**); (b) (**10**)]



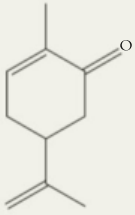
(a) (b)

9 Acido acetilsalicilico (aspirina)

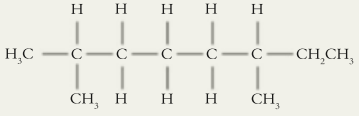


10

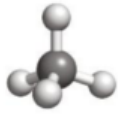
Autoesame 11A.1B Scrivete (a) la formula del carvone (**11a**) e (b) la formula di struttura condensata di (**11b**).



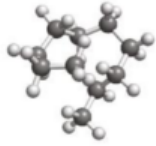
11a Carvone



11b



12 Metano, CH_4



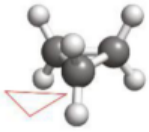
13 Decano, $C_{10}H_{22}$



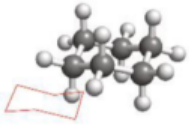
14 Decano, $C_{10}H_{22}$

Gli idrocarburi saturi si chiamano **alcani.** Ogni singolo atomo di carbonio ha quattro legami singoli in disposizione tetraedrica con ibridizzazione sp^3 (Capitolo 2F). L'alcano più semplice è il metano, CH_4 (**12**), dal quale si deriva la formula degli altri alcani inserendo gruppi CH_2 tra due atomi di carbonio. Anche se gli alcani si rappresentano come strutture lineari con angoli di 90°, come in (**11b**), è importante ricordare che in realtà essi sono costituiti da disposizioni tridimensionali tetraedriche di legami che si dipartono da ogni singolo atomo di carbonio. Essendo, inoltre, i legami C—C tutti singoli, le varie parti della molecola sono in grado di ruotare rispetto al resto. Nei liquidi e nei gas le catene degli alcani sono animate da un movimento costante, arrotolandosi in alcuni momenti come una palla (**13**) o distendendosi, a volte, come una linea spezzata (**14**).

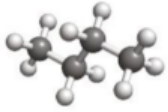
Per denominare un alcano i cui atomi di carbonio disegnano una sola catena si combina un prefisso che denota il numero degli atomi di carbonio con la



15 Ciclopropano, C_3H_6



16 Cicloesano, C_6H_{12}



17 Butano, C_4H_{10}

Tabella 11A.1

Nomenclatura degli alcani*

Numero di atomi di carbonio	Formula	Nome dell'alcano	Nome del gruppo alchilico	Formula
1	CH_4	metano	metile	CH_3—
2	CH_3CH_3	etano	etile	CH_3CH_2—
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propile	$CH_3CH_2CH_2$—
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butile	$CH_3(CH_2)_2CH_2$—
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentile	$CH_3(CH_2)_3CH_2$—
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	esano	esile	$CH_3(CH_2)_4CH_2$—
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	eptano	eptile	$CH_3(CH_2)_5CH_2$—
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ottano	ottile	$CH_3(CH_2)_6CH_2$—
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonile	$CH_3(CH_2)_7CH_2$—
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decile	$CH_3(CH_2)_8CH_2$—
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecile	$CH_3(CH_2)_9CH_2$—
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecile	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2$—

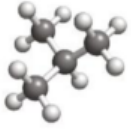
* Per gli alcani e i gruppi alchilici con catene di più di dodici atomi di carbonio si utilizzano i prefissi derivanti dal greco.

O Il nome isomero deriva dal greco e significa «parti uguali»; il che suggerisce che gli isomeri sono costituiti dallo stesso insieme di parti.

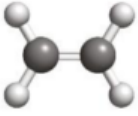
desinenza *-ano* (Tabella 11A.1). Per esempio, CH_3—CH_3 (o, più semplicemente, CH_3CH_3) è l'etano, e CH_3—CH_2—CH_3 (o $CH_3CH_2CH_3$) è il propano. Il ciclopropano, C_3H_6 (**15**) e il cicloesano, C_6H_{12} (**16**) sono **cicloalcani**, cioè alcani che contengono anelli di atomi di carbonio.

Un'altra ragione per la quale vi è una grande varietà di composti che il carbonio può formare è che gli stessi atomi possono congiungersi in modi differenti. Quattro atomi di carbonio possono concatenarsi a dare il butano (**17**) o assumere la forma a Y dando il metilpropano (**18**). Composti diversi di uguale formula molecolare si dicono **isomeri** (Capitolo 9C), per cui butano e metilpropano sono **isomeri** aventi la stessa formula molecolare, C_4H_{10}.

Riflessione Quanti termini scientifici con il prefisso iso- conosci?



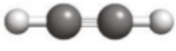
18 Metilpropano, C_4H_{10}



19 Etene, C_2H_4

L'idrocarburo insaturo più semplice è l'etene, C_2H_4 o H_2C=CH_2, comunemente detto etilene (**19**). È il progenitore degli **alcheni**, serie di composti la cui formula deriva da H_2C=CH_2 mediante inserimento di gruppi CH_2. Per fare un esempio, il composto successivo della serie è il propene, H—CH_2—CH=CH_2 (più semplicemente CH_3CH=CH_2). Il nome degli alcheni ricalca quello degli alcani corrispondenti, salvo per la desinenza in *-ene*. La posizione del doppio legame si specifica numerando la catena di atomi di carbonio e utilizzando la cifra più bassa tra i due numeri congiunti dal doppio legame. Per esempio, CH_3CH_2CH=CH_2 sarà 1-butene, e CH_3CH=$CHCH_3$ sarà 2-butene (vedi l'inserto «In pratica…» 11A.1). Il termine alchene comprende anche gli idrocarburi dotati di più doppi legami, come in CH_2=CH—CH=CH_2, 1,3-butadiene.

Gli **alchini** sono idrocarburi in possesso di almeno un triplo legame, il più semplice dei quali è l'etino, HC≡CH, comunemente detto acetilene (**20**). Gli alchini si denominano come gli alcheni, utilizzando la desinenza *-ino*.



20 Etino, C_2H_2

IN PRATICA… **11A.1 La nomenclatura degli idrocarburi alifatici**

Il fondamento concettuale

Poiché il tipo dei legami carbonio-carbonio presenti nella molecola ne determina le proprietà, gli idrocarburi alifatici si classificano innanzitutto come alcani, alcheni o alchini. Poi si deriva dalla catena più lunga di atomi di carbonio la «radice» del nome, denominando gli altri gruppi idrocarburici legati alla catena principale come catene laterali.

Il procedimento

L'International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ha adottato le regole che seguono. Per informazioni supplementari sulla nomenclatura degli idrocarburi vedi la Sezione A nel «Blue Book» («libro blu») della IUPAC (https://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature).

Alcani

1. Contare il numero degli atomi di carbonio nella catena più lunga. Il nome dei primi 12 alcani lineari è riportato nella Tabella 11A.1; essi terminano sempre in *-ano*.

2. Identificare e contare i sostituenti.

L'eventuale catena laterale idrocarburica si denomina come sostituente, mutando la desinenza *-ano* in *-ile* (come nelle due ultime colonne della Tabella 11A.1).

Esempio: CH_3CH_2— è il gruppo etile

Il nome degli idrocarburi e dei derivati idrocarburici a catena ramificata si basa su quello della catena continua *più lunga* della molecola (che potrebbe non apparire come una linea orizzontale).

Esempio:



è il metilbutano

Gli idrocarburi ciclici si designano mediante il prefisso *ciclo-*.

Esempio:

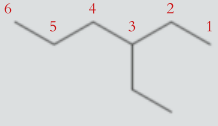


è il ciclopropano

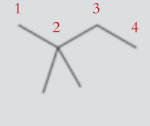
3. Numerare gli atomi della catena principale dall'estremità che permette di assegnare il numero più basso ai sostituenti.

Per indicare la posizione di un ramo o di un sostituente, gli atomi di carbonio della catena più lunga si numerano consecutivamente da una estremità all'altra, partendo da quella che rende *minimo* il numero del (dei) sostituente(i).

Esempi:



3-Etilesano

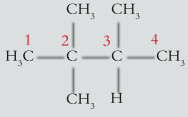


2,2-Dimetilbutano

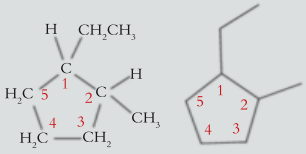
4. Indicare quanti sostituenti e di quale tipo sono presenti nella molecola attraverso i prefissi appropriati.

I prefissi di- (bi-), tri-, tetra-, penta-, esa- e così via indicano il numero di ciascun sostituente presente nella molecola. Le cifre separate da un trattino specificano a quali atomi di carbonio sono legati i gruppi.

Esempi:



2,2,3-Trimetilbutano



1-Etil-2-metilciclopentano

5. Elencare i sostituenti in ordine alfabetico (senza considerare i prefissi) e aggiungerli alla catena principale. I sostituenti in posizione equivalente sono elencati a partire da quelli con il numero più basso, come nel caso di 1-etil-2-metilciclopentano (non 2-etil-1-metilciclopentano).

I nomi dei gruppi sostituenti non idrocarburici saranno discussi più approfonditamente nel Capitolo 11D (vedi l'inserto «In pratica…» 11D.1).

L'Esempio 11A.1 illustra il modo di denominare gli alcani.

Alcheni e alchini

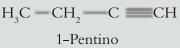
La presenza del doppio legame negli idrocarburi si denota mutando la desinenza *-ano* in *-ene*, e quella del triplo legame mutandola in *-ino*. La posizione del legame multiplo è indicata dal numero del primo atomo di carbonio (quello di cifra minore) partecipante al legame multiplo. Se è presente più di un legame multiplo dello stesso tipo, il numero di tali legami è indicato da un prefisso derivante dal greco.

Si seguono quindi le regole usate per dare il nome agli alcheni, tranne quelli dei punti 2 e 3 che sono sostituite dalle seguenti.

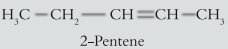
2. Identificare e contare i sostituenti e i legami multipli.

3. Numerare gli atomi della catena principale dall'estremità che permette di assegnare il numero più basso ai legami multipli.

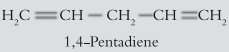
Esempi:



1-Pentino



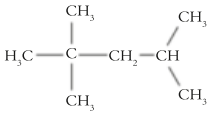
2-Pentene



1,4-Pentadiene

Nel numerare gli atomi della catena la cifra più bassa va attribuita di preferenza (a) ai gruppi funzionali denominati con suffissi (vedi l'inserto «In pratica…» 11D.1), (b) ai doppi legami, (c) ai tripli legami e (d) ai gruppi denominati con prefissi.

L'Esempio 11A.2 illustra come denominare gli alcheni.



21

ESEMPIO 11A.1 **Denominare alcani e cicloalcani**

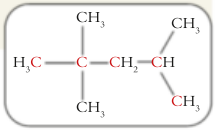
Vi capiterà spesso di imbattervi in etichette sui farmaci o in altri contesti espresse con nomi IUPAC. Deve far parte delle vostre competenze scientifiche la capacità di saperle interpretare. (a) Denominate il composto riportato in (**21**) e (b) scrivete la formula di struttura del 2-etil-1,1-dimetilcicloesano.

STRATEGIA Si segue il procedimento illustrato nell'inserto «In pratica...» 11A.1. Per la parte (b), interpreta il nome identificandone la radice e quindi aggiungendo i sostituenti nelle posizioni specifiche.

RISOLUZIONE

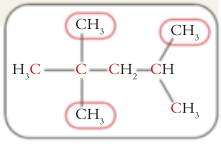
Si contano gli atomi di carbonio della catena più lunga.

La catena carboniosa più lunga (in rosso) di (**21**) ha 5 atomi di carbonio. La molecola è un pentano sostituito.

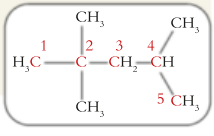


Si identificano e si contano i sostituenti.

Sulla catena principale ci sono tre gruppi metile (CH_3—). La molecola è un trimetilpentano.



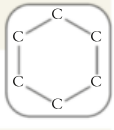
Si numerano gli atomi di carbonio della catena principale a partire dall'estremità della molecola che permette la numerazione più bassa dei sostituenti.



2,2,4-trimetilpentano

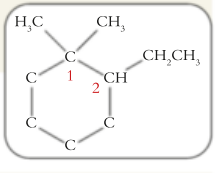
(b) Si traccia prima di tutto la catena più lunga di atomi di carbonio.

«Cicloesano» dice che la molecola contiene un anello di sei atomi di carbonio.

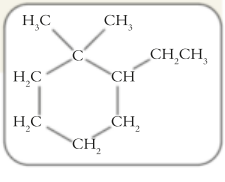


Si numerano gli atomi di carbonio e si aggiungono i sostituenti in base alla numerazione fornita dal nome.

Si aggiungono 2 gruppi metile a un atomo di carbonio, che diviene il carbonio 1, quindi si addiziona il gruppo etile al carbonio 2.

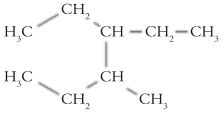


Si inseriscono tutti gli atomi di idrogeno necessari per conferire a ciascun atomo di carbonio la valenza quattro.

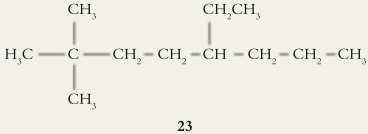


Autoesame 11A.2A (a) Denominate il composto riportato in (**22**) e (b) scrivete la formula di struttura del 5-etil-2,2-dimetilottano.

[*Risposta*: (a) 3-etil-4-metilesano; (b) (**23**)]



22



23

Autoesame 11A.2B (a) Denominate il composto $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2CH_3)_2$ e (b) scrivete la formula di struttura del 3,3,5-trietileptano.

Esercizi correlati 11A.3-11A.8

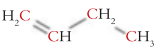
ESEMPIO 11A.2 **La denominazione degli alcheni**

L'apprendimento della chimica organica è molto simile (almeno in parte) a imparare una lingua e a essere capace di interpretarne le parole (il nome dei composti). (a) Denominate l'alchene $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ e (b) scrivete la formula di struttura condensata di 5-metil-1,3-esadiene.

STRATEGIA Si segue il procedimento illustrato in «In pratica…» 11A.1. (b) Si interpreta il nome identificando la catena principale e la posizione dei doppi legami e dei costituenti.

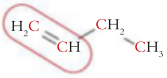
RISOLUZIONE

(a) **1.** Contate gli atomi di carbonio della catena più lunga.



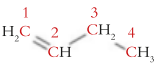
La catena più lunga (in rosso) ha quattro atomi di carbonio. Ciò permette di identificare la radice del nome

2. Identificate e contate i sostituenti e i legami multipli



Non ci sono sostituenti ma c'è un doppio legame. La desinenza è quindi -ene.

3. Numerate la catena principale di atomi dall'estremità che permette di dare i numeri più bassi ai doppi legami.



$CH_3CH_2CH{=}CH_2$ è l'1-butene (non il 3-butene)

(b) Il 5-metil-1,3-esadiene contiene due doppi legami, al primo e al terzo atomo di carbonio, con un gruppo metile sul quinto atomo di carbonio: $CH_2{=}CHCH{=}CHCH(CH_3)CH_3$.

Autoesame 11A.3A (a) Denominate l'alchene $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$ e (b) scrivete la formula di struttura condensata del 2-metilpropene.

[*Risposta*: (a) 3-Metil-1-butene; (b) $CH_2{=}C(CH_3)_2$]

Autoesame 11A.3B (a) Denominate l'alchene $(CH_3CH_2)_2CHCH{=}CHCH_3$ e (b) scrivete la formula di struttura condensata del ciclopropene.

Esercizi correlati 11A.9-11A.14

Gli idrocarburi saturi possiedono solamente legami semplici; quelli insaturi mostrano uno o più legami multipli. Gli alcani sono idrocarburi saturi. Gli alcheni e gli alchini sono idrocarburi insaturi: i primi contengono doppi legami carbonio-carbonio, i secondi tripli legami.

11A.2 Gli isomeri

La Figura 11A.1 riepiloga i tipi di isomeria che si riscontrano nell'ambito della chimica organica. Le molecole che sono **isomeri di struttura** sono costituite dagli stessi atomi, però collegati in maniera diversa; in altri termini le molecole mostrano **connettività** differente. Per esempio, vi sono due modi di introdurre un gruppo CH_2 in una molecola C_3H_8, e si ottengono due diversi composti di formula C_4H_{10}, il primo è il butano (**24**) e l'altro il metilpropano (**25**).

Nonostante i gruppi CH_2 possano essere inseriti in altre posizioni, la rotazione libera intorno ai singoli legami C—C permette alla molecola risultante di dare luogo a uno dei due isomeri sopra indicati. Entrambi i composti sono gassosi, ma il butano condensa a −1 °C, mentre il metilpropano condensa a −12 °C.

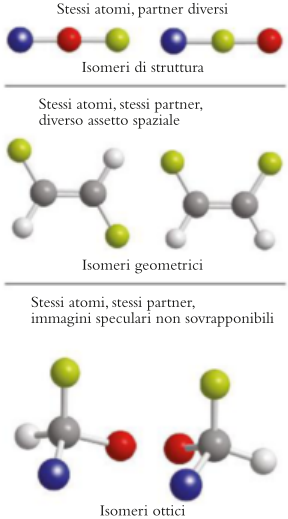
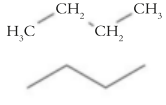
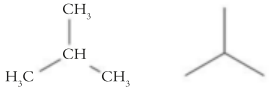


Figura 11A.1 Riepilogo dei tipi di isomeria che si riscontrano nei composti organici.



24 Butano, C_4H_{10}



25 Metilpropano, C_4H_{10}

Due molecole che differiscono solo per la rotazione intorno a uno o più legami possono apparire differenti sulla carta, ma non sono isomeri, bensì individuano **conformazioni** differenti della medesima molecola. L'Esempio 11A.3 illustra come stabilire se due molecole costituiscono isomeri o conformazioni diverse dello stesso isomero.

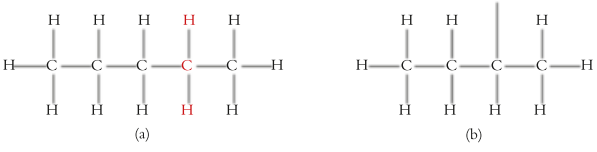
ESEMPIO 11A.3 **Rappresentare la formula degli isomeri di struttura**

Supponete di aver sintetizzato un nuovo composto. Sebbene le analisi di combustione concordino con la formula empirica del composto che intendevate preparare potreste aver ottenuto un isomero del composto desiderato. Per questo è utile saper identificare i vari isomeri. Disegnate la formula di struttura bidimensionale di tutti gli alcani isomeri C_5H_{12}.

STRATEGIA Non si possono mutare gli isomeri l'uno nell'altro semplicemente ruotando la formula intera o le sue parti sulla pagina. Un metodo consiste nell'inserire gruppi CH_2 in varie parti della formula delle due molecole C_4H_8 indicate prima (cioè **24** e **25**), escludendo poi le formule che ricalcano quelle già ottenute. Spesso è più agevole identificare le diverse conformazioni dello stesso isomero costruendo modelli molecolari tridimensionali che permettano la rotazione intorno ai legami semplici.

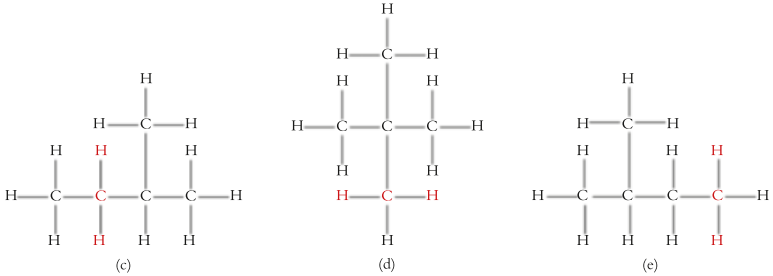
RISOLUZIONE

Dal butano si possono formare



(a) (b)

Dal metilpropano si possono formare



(c) (d) (e)

Le molecole (b) e (c) sono identiche. Gli atomi della molecola (e) sono collegati nella stessa disposizione di (b) e di (c) ma la struttura appare differente, perché è stata ruotata di 180°; in sostanza (b), (c) e (e) sono identiche.Vi sono, dunque, solo tre isomeri distinti di formula C_5H_{12}: (a), $CH_3(CH_2)_3CH_3$, (b) $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$ e (d) $C(CH_3)_4$.

Autoesame 11A.4A Scrivete la formula di struttura condensata dei cinque alcani isomeri di formula C_6H_{14}.
[*Risposta*: $CH_3(CH_2)_4CH_3$; $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)_2$; $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; $CH_3CH_2C(CH_3)_3$; $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$]

Autoesame 11A.4B Negli idrocarburi gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da atomi di alogeni. Scrivete la formula di struttura condensata dei quattro isomeri aventi formula molecolare C_4H_9Br.

Esercizi correlati 11A.21, 11A.22

Negli **stereoisomeri** le molecole si caratterizzano per la medesima connettività, però gli atomi sono disposti diversamente nello spazio. Una classe di stereoisomeri è costituita dagli **isomeri geometrici**, i cui atomi sono disposti diversamente ai due lati del doppio legame, oppure sopra e sotto l'anello di un cicloalcano (Figura 11A.2). Gli isomeri geometrici delle molecole organiche si

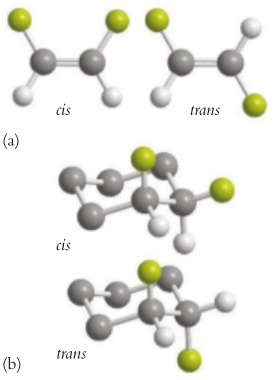
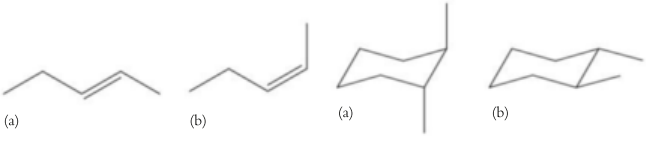


Figura 11A.2 Due coppie di isomeri geometrici. Nell'isomeria geometrica due gruppi prendono posizioni differenti attorno a un doppio legame, come in (a) o differenti posizione sopra o sotto un anello, come in (b). Si noti che nell'ambito della coppia di isomeri i vicini di ciascun atomo sono gli stessi, mentre la disposizione degli atomi nello spazio differisce. (Il composto della parte (a) è il 2-butene quando la sfera in verde rappresenta CH_3 e quella bianca H,)

distinguono mediante i prefissi *cis*- e *trans*-. Per esempio, come si vede nella parte superiore dell'illustrazione, esistono due 2-buteni differenti: nell'isomero *cis* i due gruppi metile sono disposti dalla stessa parte del doppio legame, nell'isomero *trans* sono disposte da parti opposte. Gli isomeri geometrici hanno la medesima formula molecolare e di struttura, ma proprietà diverse.

Autoesame 11A.5A Identificate (**26a**) e (**26b**) come *cis* o *trans*.
[*Risposta*: (**26a**) è *trans*-2-pentene; (**26b**) è *cis*-2-pentene]

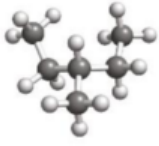
Autoesame 11A.5B Identificate (**27a**) e (**27b**) come *cis* o *trans*.



26 **27**

Un altro genere di stereoisomeria è l'isomeria ottica. Gli **isomeri ottici** sono molecole che hanno immagini speculari non sovrapponibili tra loro. Consideriamo, a titolo di esempio, il 3-metilesano, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, e la sua immagine speculare (Figura 11A.3). Qualunque forma di distorsione imponiamo alla molecola, non riusciremo a sovrapporre l'immagine speculare alla molecola originale. Sarebbe come tentare di sovrapporre la mano destra alla sinistra. Una **molecola chirale** come il 3-metilesano è distinta dalla propria immagine speculare, con la quale costituisce una coppia di **enantiomeri** (isomeri speculari). Pur avendo la stessa composizione, i due enantiomeri sono, in realtà, due composti distinti. Nei composti organici gli isomeri ottici si riscontrano ogni qual volta un atomo di carbonio reca quattro gruppi differenti, che viene quindi chiamato «atomo di carbonio chirale». L'alcano 3-metilpentano (**28**) non ha un atomo di carbonio chirale. Esso costituisce un esempio di **molecola achirale**, cioè di molecola sovrapponibile alla propria immagine speculare proprio come si potrebbe sovrapporre un cubo alla sua immagine speculare.

O Il termine «chirale» deriva dalla parola greca che significa «mano»; il termine «enantiomero» viene anch'esso dal greco e significa «parti opposte»



28 3-Metilpentano, C_6H_{14}

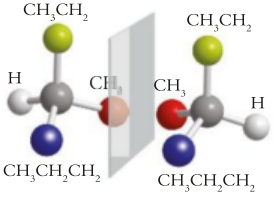
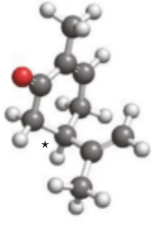


Figura 11A.3 La molecola del 3-metilesano, a destra, è l'immagine speculare di quella a sinistra. I gruppi sono rappresentati da sfere di colori differenti. La molecola di sinistra non si può sovrapporre a quella di destra, perciò le due costituiscono isomeri ottici distinti ed enantiomeri l'una dell'altra.

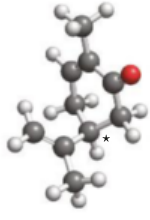
Gli enantiomeri presentano proprietà chimiche identiche, salvo che non reagiscano con composti a loro volta chirali. Poiché molte sostanze biochimiche sono chirali, una conseguenza di questa diversa reattività è che gli enantiomeri possono avere odore e attività farmacologica diversi. Per essere efficace, la molecola deve adattarsi a una cavità o a una fenditura di una certa forma, per esempio nel caso di un recettore dell'odore nel naso o di un enzima, e può accadere che ciò sia possibile a un solo membro della coppia di enantiomeri. Per esempio l'R-carvone (**29a**) è il componente principale del sapore del cumino mentre la sua immagine speculare l'S-carvone (**29b**) contribuisce in modo preponderante al sapore dell'olio di menta. L'atomo chirale è denotato da un asterisco (*) in ciascuna delle due strutture. La struttura lineare del carvone (**11a**) è la stessa in entrambi gli isomeri: è necessaria una rappresentazione tridimensionale per distinguerli.

Gli enantiomeri differiscono comunque per una sola proprietà fisica: le molecole chirali manifestano attività ottica, cioè l'attitudine a ruotare il piano di polarizzazione della luce (Capitolo 9C). Se una molecola chirale ruota il piano di polarizzazione in senso orario, la sua immagine speculare lo ruoterà dello stesso angolo in senso contrario.

Spesso i composti organici sintetizzati in laboratorio sono *miscele racemiche*, ossia contengono gli enantiomeri in uguale proporzione (Capitolo 9C). Al contrario, le reazioni che si svolgono nelle cellule viventi producono generalmente un unico enantiomero. È una caratteristica degna di nota e ancora inspiegata della natura il fatto che tutti gli amminoacidi naturali presenti nel mondo animale possiedano la stessa chiralità.



29a R-Carvone



29b S-Carvone

ESEMPIO 11A.4 **Stabilire se un composto è chirale**

Molti farmaci sono altamente specifici nel senso che sono attivi solo se hanno la stessa chiralità. In alcuni casi, un composto con la chiralità sbagliata può essere letale. È quindi di fondamentale importanza essere capaci di distinguere le molecole con differente chiralità. Un bromoalcano si forma quando un atomo di bromo ne sostituisce uno di idrogeno in un alcano. Si stabilisca se i bromoalcani (a) $CH_3CH_2CHBrCH_3$ e (b) $CH_3CHBrCH_3$ sono chirali o meno.

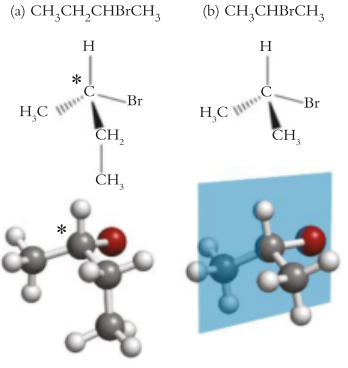
STRATEGIA Si identificano come chirali gli atomi di carbonio che recano legati quattro gruppi tra loro diversi.

RISOLUZIONE

Si disegnano i composti. Si contrassegnano come chirali (*) gli atomi di carbonio che recano quattro gruppi differenti.

(a) L'atomo di C contrassegnato con * reca quattro sostituenti differenti e quindi è chirale, di conseguenza la molecola non è sovrapponibile alla propria immagine speculare. La molecola è chirale.

(b) Non ci sono atomi chirali. La molecola è sovrapponibile alla propria immagine speculare. La molecola è achirale. Il rettangolo blu è un piano di simmetria. Ciascun metà della molecola è l'immagine speculare dell'altra metà.



È utile sapere che... i legami riportati come cunei tratteggiati o pieni sono utilizzati comunemente nella rappresentazione delle molecole organiche per conferire un senso di tridimensionalità. I primi penetrano nella pagina mentre i secondi si proiettano verso il lettore. Le linee sottili normali giacciono nel piano della pagina.

Autoesame 11A.6A La molecola di un clorofluorocarburo contiene atomi di F e di Cl oltre che di C e di H. Quale dei seguenti clorofluorocarburi è chirale? (a) CH_3CF_2Cl; (b) CH_3CHFCl; (c) CH_2FC

[*Risposta*: (b)]

Autoesame 11A.6B In un alcol un gruppo —OH si lega a un atomo di C. Quale dei seguenti alcoli è chirale? (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; (b) $CH_3CH(OH)CH_3$; (c) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$.

Esercizi correlati 11A.27, 11A.28

Gli isomeri di struttura possiedono formula molecolare identica, ma i loro atomi sono congiunti con vicini differenti. Gli isomeri geometrici hanno uguale formula molecolare e di struttura, ma collegamenti differenti nello spazio. Le molecole con quattro gruppi differenti legati al medesimo atomo di carbonio sono chirali e presentano isomeria ottica.

11A.3 Le proprietà fisiche degli alcani e degli alcheni

Carbonio e idrogeno hanno elettronegatività talmente simile (rispettivamente 2,55 e 2,20) e la rotazione intorno ai legami è così agevole che è possibile considerare le molecole degli idrocarburi come apolari. L'interazione dominante tra le molecole degli alcani è, di conseguenza, la forza di London (Capitolo 3F). Poiché la sua intensità aumenta con il numero degli elettroni presenti nella molecola gli alcani del petrolio (la loro fonte principale) divengono progressivamente meno volatili con il crescere della massa molare e sono quindi separabili per distillazione (**Figura 11A.4**). A temperatura ordinaria i membri più leggeri, dal metano al butano, sono gas. Il pentano è un liquido volatile e dall'esano all'undecano ($C_{11}H_{24}$) sono tutti liquidi moderatamente volatili presenti nelle benzine, che saranno l'argomento dell'«Interludio» a p. 881. Gli alcani sono tutti insolubili nell'acqua. Poiché hanno densità inferiori a quelle dell'acqua essi galleggiano sulla sua superficie. Anche un piccolo versamento di petrolio in mare è in grado di spandersi sopra un'area immensa, formando uno strato organico sulla superficie delle acque.

Riflessione Come si può stimare la superficie che 1 L di benzina può ricoprire distribuendosi sull'acqua?

Un doppio legame è composto da un legame σ e in un legame π (Capitolo 2F). Ogni atomo di carbonio in un doppio legame è ibridizzato sp^2 e utilizza i tre orbitali ibridi per dar vita ad altrettanti legami σ. Gli orbitali *p* non ibridi di ciascun atomo di carbonio si sovrappongono a vicenda formando un legame π. Il gruppo C=C e tutti e quattro gli atomi legati a esso sono complanari e sono bloccati in tale disposizione spaziale dalla resistenza alla torsione opposta dal legame π (**Figura 11A.5**). Dato che le molecole di un alchene non possono raggomitolarsi in modo compatto come fanno gli alcani, né ruotare in posizioni energeticamente favorevoli, non si possono neanche avvicinare strettamente le une alle altre; di conseguenza, gli alcheni hanno punti di fusione inferiori a quelli degli alcani con analoga massa molare.

Il doppio legame carbonio-carbonio negli alcheni è più reattivo dei legami singoli carbonio-carbonio e conferisce agli alcheni le loro proprietà caratteristiche (Capitolo 11B).

Le forze di London tra le molecole di alcani crescono all'aumentare della massa molare delle molecole. Gli alcheni hanno un doppio legame costituito da un legame σ e da un legame π.

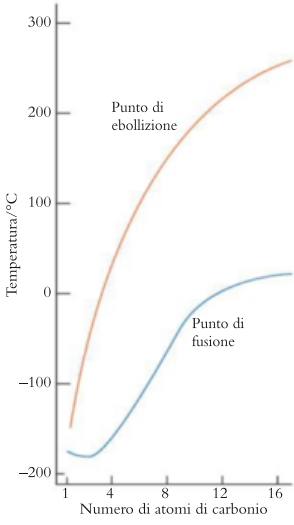


Figura 11A.4 Punto di fusione e di ebollizione degli alcani lineari da CH_4 a $C_{16}H_{34}$.

Il Capitolo 2F descrive l'origine della resistenza alla rotazione del doppio legame C=C

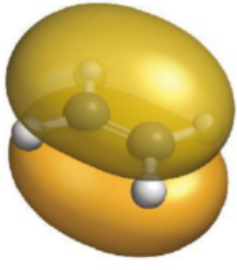


Figura 11A.5 Il legame π (rappresentato dalle nubi elettroniche in giallo) di una molecola di alchene fa sì che la molecola resista alla torsione intorno al doppio legame. Di conseguenza tutti e sei gli atomi (i due di C che formano il legame e i quattro di H a essi legati) giacciono nel medesimo piano.

Animazione 11A.5

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete scoperto che gli idrocarburi alifatici sono classificati come alcani, alcheni e alchini. Ora sapete come denominare gli idrocarburi e come identificare i differenti tipi di isomeri, compresi gli isomeri geometrici e ottici. Avete anche visto come la loro struttura ne influenza le proprietà fisiche.

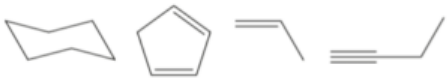
Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere alcani, alcheni e alchini dalle differenze nei legami e dalle loro strutture.
- ☐ **2.** Denominare gli idrocarburi semplici («In pratica…» 11A.2 ed Esempi 11A.1 e 11A.2).
- ☐ **3.** Identificare due molecole, data la loro formula di struttura, come isomeri strutturali, geometrici o ottici (Paragrafo 11A.2).
- ☐ **4.** Scrivere le formule degli isomeri (Esempio 11A.3).
- ☐ **5.** Stabilire se un composto è chirale (Esempio 11A.4).
- ☐ **6.** Descrivere gli andamenti generali delle proprietà fisiche degli alcani (Paragrafo 11A.3).

CAPITOLO 11A Esercizi

11A.1 Tracciate le strutture di Lewis delle molecole seguenti e identificatele come alcani, alcheni o alchini: (a) CH_3CCCH_3; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$; (c) $CH_2CHCH_2CH_3$; (d) $CH_3CHCHCH_2CCCH_3$; (e) $CH_2CHCH_2CHCH_2$.

11A.2 Indicate la formula molecolare e riconoscete ognuna delle molecole seguenti come alcano, alchene o alchino:



(a) (b) (c) (d)

11A.3 Denominate ognuno dei seguenti composti come alcano lineare (non ramificato): (a) C_3H_8; (b) C_4H_{10}; (c) C_7H_{16}; (d) $C_{10}H_{22}$.

11A.4 Denominate ognuno dei seguenti composti come alcano lineare (non ramificato): (a) C_9H_{20}; (b) C_6H_{14}; (c) $C_{11}H_{24}$; (d) $C_{12}H_{26}$.

11A.5 Denominate i sostituenti che seguono: (a) CH_3—; (b) $CH_3(CH_2)_3CH_2$—; (c) $CH_3CH_2CH_2$—; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$—.

11A.6 Denominate i sostituenti che seguono: (a) $CH_3(CH_2)_7CH_2$—; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$—; (c) CH_3CH_2—; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$—.

11A.7 Indicate il nome sistematico di: (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) CH_3CH_3; (c) $CH_3(CH_2)_3CH_3$; (d) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$.

11A.8 Indicate il nome sistematico di: (a) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$; (c) $(CH_3)_3C(CH_2)_3CH(CH_3)_2$; (d) $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$

11A.9 Indicate il nome sistematico di: (a) $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$; (b) $CH_3CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_3$.

11A.10 Indicate il nome sistematico di: (a) $CH_2{=}CHCH_2CH(C_6H_5)(CH_2)_4CH_3$; (b) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CHClC{\equiv}CCH_3$.

11A.11 Scrivete la formula di struttura abbreviata (condensata) di (a) 3-metil-1-pentene; (b) 4-etil-3,3-dimetileptano; (c) 5,5-dimetil-1-esino; (d) 3-etil-2,4-dimetilpentano.

11A.12 Scrivete la formula di struttura abbreviata (condensata) di (a) 4-etil-2,2-dimetilesano; (b) 3-etil-4-metil-1-pentene; (c) *cis*-4-etil-3-eptene; (d) *trans*-4-metil-2-esene.

11A.13 Scrivete la formula di struttura di (a) 4,4-dimetilnonano; (b) 4-propil-5,5-dietil-1-decino; (c) 2,2,4-trimetilpentano; (d) *trans*-3-esene.

11A.14 Scrivete la formula di struttura di (a) 4-etil-2,3,6-trimetilottano; (b) *cis*-4-etil-2-esene; (c)1-etil-2,3-dimetilciclopentano; (d) 5-etil-1-eptene.

11A.15 Disegnate la struttura per segmenti atta a rappresentare ciascuna delle specie seguenti: (a) nonano, $CH_3(CH_2)_7CH_3$; (b) ciclopropano, C_3H_6; (c) cicloesene, C_6H_{10}.

11A.16 Disegnate la struttura per segmenti atta a rappresentare ciascuna delle specie seguenti: (a) 2,2,3,3-tetrametilesano, $CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$; (b) catione tritile, $(C_6H_5)_3C^+$; (c) butadiene, $CH_2CHCHCH_2$.

11A.17 Identificate il tipo e il numero di legami presenti sul carbonio 2 in (a) pentano; (b) 2-pentene; (c) 2-pentino.

11A.18 Prevedete la geometria e l'ibridizzazione degli orbitali utilizzati per la formazione dei legami sul carbonio 2 in (a) pentano; (b) 2-pentene; (c) 2-pentino.

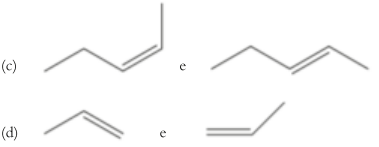
11A.19 Disegnate la struttura del *cis*-1,2-dicloropropene e del *trans*-1,2-dicloropropene. Quale delle due molecole è polare?

11A.20 Disegnate la struttura dell'1,3-pentadiene. Usando le rappresentazioni basate sul legame di valenza e sugli orbitali molecolari descrivere il legame dell'intelaiatura σ e degli orbitali π.

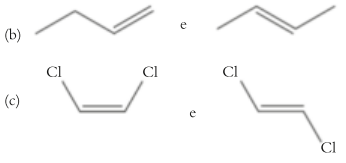
11A.21 Scrivete le formule di struttura e denominate (a) almeno 10 isomeri di *alchene* aventi formula C_6H_{12}; (b) almeno 10 isomeri di *cicloalcano* aventi formula C_6H_{12}.

11A.22 Scrivete le formule di struttura e denominate tutti gli isomeri (compresi quelli geometrici) degli alcheni (a) C_4H_8; (b) C_5H_{10}.

11A.23 Riconoscete ognuna delle coppie seguenti come isomeri di struttura, isomeri geometrici o non isomeri: (a) butano e ciclobutano; (b) ciclopentano e pentene;



11A.24 Riconoscete ognuna delle coppie seguenti come isomeri di struttura, isomeri geometrici o non isomeri: (a) 1-cloroesano e clorocicloesano;



11A.25 Un idrocarburo ramificato C_4H_{10} reagisce con il cloro in presenza della luce dando due isomeri di struttura ramificati di formula C_4H_9Cl. Scrivete la formula di struttura (a) dell'idrocarburo; (b) dei due isomeri che si formano come prodotti.

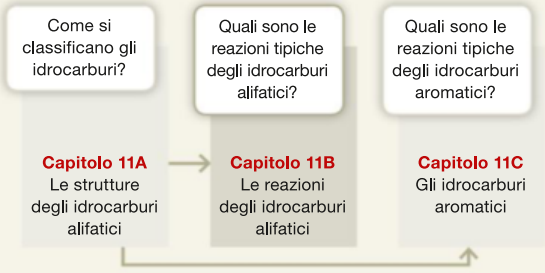
11A.26 Un idrocarburo ramificato C_6H_{14} reagisce con il cloro in presenza della luce dando due isomeri di struttura ramificati di formula $C_6H_{13}Cl$. Scrivete la formula di struttura (a) dell'idrocarburo; (b) dei due isomeri che si formano come prodotti.

11A.27 Dite quali delle molecole seguenti costituiscono isomeri ottici e identificate gli atomi di carbonio chirali in quelle che lo sono: (a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CHCl_2$; (c) 1-bromo-2-cloropropano; (d) 1,2-dicloropentano.

11A.28 Dite quali delle molecole seguenti costituiscono isomeri ottici e identificate gli atomi di carbonio chirali in quelle che lo sono: (a) $CH_3CHBrCH_2Br$; (b) $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$; (c) 2-bromo-2-metilpropano; (d) 2,3-dimetilpentano.

CAPITOLO **11B**

Le reazioni degli idrocarburi alifatici



Perché dobbiamo conoscere queste cose? Le reazioni degli idrocarburi alifatici sono importanti per la raffinazione dei carburanti e per la sintesi di nuovi composti.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sulla descrizione dei composti alifatici del Capitolo 11A, necessita della conoscenza del concetto di entalpia di legame (Capitolo 4E) e della nozione di meccanismo di reazione (Capitolo 7C).

Le proprietà degli idrocarburi possono essere comprese nei termini del meccanismo delle loro reazioni, dei dettagli dei passaggi che trasformano un composto in un altro. La conoscenza dei meccanismi delle reazioni degli idrocarburi è fondamentale per lo sviluppo di vie sintetiche che portino a nuovi composti. Le reazioni degli alcani differiscono in modo sostanziale da quelle degli alcheni e degli alchini.

11B.1 Le reazioni di sostituzione degli alcani

Un tempo si usava chiamare gli alcani *paraffine*, dal latino «poco affine» e, come suggerisce tale denominazione, essi non sono molto reattivi. Una delle cause di tale resistenza all'attacco chimico è di carattere termodinamico: i legami C—C e C—H sono forti (la loro entalpia di legame media è rispettivamente di 348 e di 412 $kJ \cdot mol^{-1}$), per cui la loro sostituzione con la maggior parte degli altri legami comporta scarsi vantaggi energetici. Le eccezioni maggiormente degne di nota sono C═O (743 $kJ \cdot mol^{-1}$), C—O (360 $kJ \cdot mol^{-1}$) e C—F (484 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Gli alcani sono adoperati comunemente come combustibili e carburanti, in quanto la loro combustione a diossido di carbonio e acqua è fortemente esotermica (Capitolo 4D):

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = -890\ kJ$$

In questa reazione i forti legami carbonio-idrogeno fanno posto a quelli, ancora più forti, O—H (463 $kJ \cdot mol^{-1}$), mentre il legame ossigeno-ossigeno (496 $kJ \cdot mol^{-1}$) cede il posto a due fortissimi legami C═O. L'energia eccedente si libera sotto forma di calore.

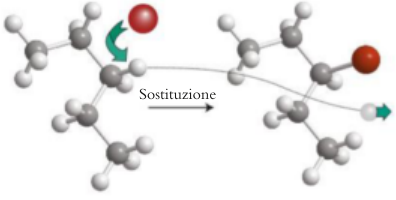


Figura 11B.1 Nella reazione di sostituzione a carico degli alcani un atomo o gruppo di atomi entrante (rappresentato dalla sfera in rosso) sostituisce un atomo di idrogeno della molecola dell'alcano.

Gli alcani sono utilizzati come materie prime per sintetizzare molti altri composti reattivi. Partendo da quelli ricavati dalla raffinazione del petrolio, i chimici organici introducono gruppi reattivi di atomi nelle molecole mediante processi detti di **funzionalizzazione**. La funzionalizzazione può essere realizzata mediante **reazioni di sostituzione**, nelle quali un atomo o un gruppo di atomi sostituisce un atomo (negli alcani, un atomo di idrogeno) della molecola originale (Figura 11B.1). Un esempio di sostituzione è quello tra metano e cloro. Al buio la miscela dei due gas sopravvive indefinitamente, però, esposta alla radiazione ultravioletta oppure riscaldata a oltre 300 °C, esplode:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{luce o calore}} CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

La reazione avviene attraverso una reazione radicalica a catena (Capitolo 7C). Il clorometano (CH_3Cl) non è che uno dei prodotti possibili, in quanto si formano anche il diclorometano (CH_2Cl_2), il triclorometano ($CHCl_3$) e il tetraclorometano (CCl_4), specie se la concentrazione del cloro è elevata.

Le sostituzioni negli alcani avvengono attraverso reazioni radicaliche a catena.

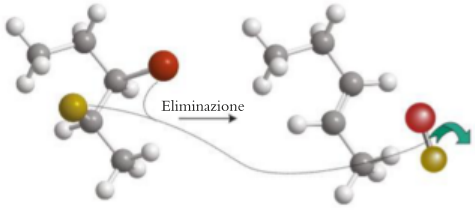


Figura 11B.2 Nella reazione di eliminazione due atomi o gruppi di atomi (le sfere dorate e rosse) inizialmente legati a due atomi di carbonio adiacenti vengono eliminati dalla molecola, lasciando al loro posto un doppio legame tra i due atomi di carbonio.
Animazione 11B.2

11B.2 Sintesi degli alcani e degli alcheni

La maggior parte degli alcheni (e degli alchini) impiegati dall'industria viene prodotta durante la raffinazione del petrolio. Uno dei primi stadi di raffinazione è la reazione che trasforma alcuni degli alcani più abbondanti nei più reattivi alcheni:

$$CH_3CH_3(g) \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Questo processo esemplifica la **reazione di eliminazione**, nella quale si allontanano due atomi o gruppi atomici da atomi di carbonio contigui della molecola, lasciando indietro un legame multiplo (Figura 11B.2).

Un altro percorso comunemente adottato per produrre gli alcheni in laboratorio è la **deidroalogenazione** degli aloalcani, cioè l'allontanamento di un atomo di idrogeno e di uno di alogeno da atomi di carbonio adiacenti:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3CH_2O^- \xrightarrow{\text{etanolo a 70 °C}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2OH + Br^-$$

Nelle reazioni organiche spesso non si usa indicare lo stato fisico dei reagenti e dei prodotti, in quanto la reazione può svolgersi sulla superficie di un catalizzatore oppure in un solvente non acquoso, come in questo caso. La reazione è un ulteriore esempio di reazione di eliminazione e si effettua in alcol etilico a caldo usando come reagente l'etossido di sodio, $NaCH_3CH_2O$ (il composto ionico è $Na^+CH_3CH_2O^-$). Nel corso della reazione si forma anche una certa quantità di $CH_3CH_2CH{=}CH_2$.

I doppi legami degli alcheni possono essere formati attraverso reazioni di eliminazione.

11B.3 L'addizione elettrofila

Nonostante il doppio legame carbonio-carbonio sia più forte del singolo legame carbonio-carbonio, il legame π carbonio-carbonio è più debole del legame σ. La sovrapposizione responsabile della formazione del legame π è meno estesa di quella responsabile della formazione del legame σ e la più elevata densità elettronica non giace direttamente tra i due nuclei (Capitolo 2F). Una conseguenza di questa relativa debolezza è che la reazione chimica più caratteristica degli alcheni è la **reazione di addizione**, nella quale atomi forniti dal reagente costituiscono legami σ verso i due atomi connessi dal doppio legame (Figura 11B.3). Naturalmente nel processo scompare il legame π ma il legame σ resiste.

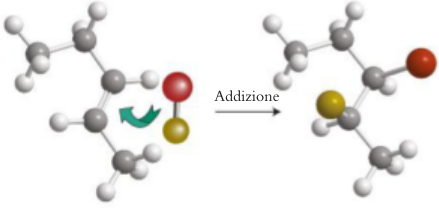
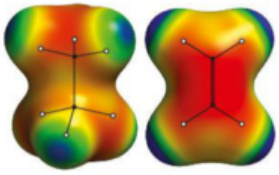


Figura 11B.3 Nella reazione di addizione gli atomi forniti da una molecola entrante (le sfere dorata e rossa) instaurano legami con gli atomi di carbonio originariamente congiunti da un legame multiplo.
Animazione 11B.3



(a) (b)

Figura 11B.4 (a) Il diagramma del potenziale elettrostatico della molecola dell'etano: le regioni in azzurro mostrano dove la carica positiva dei nuclei prevale su quella negativa degli elettroni, mentre le regioni in rosso mostrano dove accade il contrario. (b) La distribuzione elettronica nella molecola dell'etene mette in evidenza la regione di carica negativa associata con l'accumulo degli elettroni nella regione del doppio legame.

Animazione 11B.4

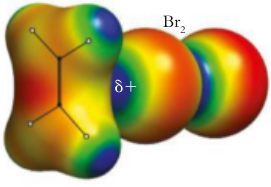


Figura 11B.5 Mentre la molecola di bromo si accosta al doppio legame di un alchene, l'atomo più vicino alla molecola dell'alchene acquista carica parziale positiva (regione in blu). Il calcolo da cui è stata prodotta questa immagine è stato eseguito nel punto nel quale la molecola di bromo è così vicina al doppio legame che sta cominciando a prendere corpo il legame carbonio-bromo.

Le frecce curve come quelle qui riportate sono spesso utilizzate nei meccanismi delle reazioni organiche. Esse mostrano la direzione in cui si muovono le coppie di elettroni mentre si formano nuovi legami.

Potete conoscere quali ingredienti nei cibi hanno subito questo tipo di reazione cercando le parole grassi «idrogenati» o «parzialmente idrogenati» sulle etichette.

Un esempio è offerto dall'**alogenazione**, l'addizione di due atomi di alogeno al doppio legame, come nella formazione dell'1,2-dicloroetano:

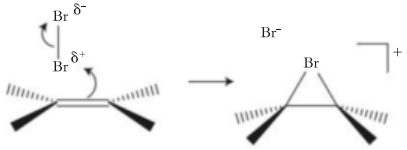
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

L'addizione di cloruro di idrogeno, dalla quale si ricava il cloroetano, è un esempio di **idroalogenazione**:

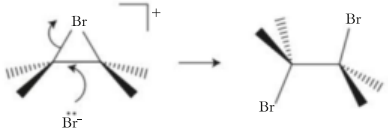
$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl$$

La densità elettronica elevata nella regione del doppio legame (Figura 11B.4) rende gli alcheni suscettibili a reazioni di addizione. Poiché gli elettroni hanno carica negativa, tale regione costituisce un accumulo di carica negativa atto ad attrarre un reagente a carica positiva. Un reagente che subisca l'attrazione di una regione a elevata densità elettronica si definisce **elettrofilo**. Il meccanismo dell'addizione agli alcheni vede proprio l'attacco elettrofilo agli atomi di carbonio costituenti il doppio legame. L'elettrofilo può essere una specie positiva o una che possieda una carica parziale positiva o, infine, una che può acquistarla nel corso della reazione.

Un esempio è fornito dalla bromurazione dell'etene. Quando si fa gorgogliare questo alchene (o qualsiasi altro) attraverso una soluzione di bromo, la soluzione si decolora poiché il bromo si consuma formando dibromoetano (la reazione è illustrata nella Figura 2B.1). Le molecole di bromo sono polarizzabili e, mentre la molecola Br_2 si avvicina alla regione di alta densità elettronica del doppio legame dell'alchene, viene indotta una carica parziale positiva sull'atomo Br più vicino al doppio legame (Figura 11B.5). Tale separazione di cariche implica che una molecola Br_2 possa effettivamente agire da elettrofilo. Mentre essa si avvicina per l'attacco, l'atomo di Br parzialmente carico tende sempre di più a divenire Br^+, mentre il suo compagno viene trasformandosi in Br^-. Il legame tra i due atomi Br si spezza, e lo ione Br^+ forma un ponte tra i due atomi di carbonio dell'alchene, dando uno «ione bromonio» ciclico:



Quasi immediatamente uno ione Br^- procede all'attacco, attratto dalla carica positiva dello ione bromonio. Esso dà origine a un legame con uno degli atomi di carbonio, e il legame tra questo carbonio e il bromo già presente si scinde poiché il bromo si sposta sull'altro atomo di carbonio formando l'1,2-dibrometano:



Ricorrendo a un catalizzatore solido si può addizionare idrogeno ai doppi legami carbonio-carbonio tramite la reazione di **idrogenazione**:

$$H_2(g) + \cdots C{=}C \cdots \xrightarrow{\text{catalizzatore}} \cdots CH{-}CH \cdots$$

Questa reazione serve nell'industria chimica a trasformare gli oli vegetali in margarine (Figura 11B.6) e per rendere più viscosi alcuni tipi di burro di arachidi a temperatura ambiente. Sia le molecole degli oli sia quelle dei grassi solidi contengono lunghe catene idrocarburiche, ma gli oli presentano un maggior numero di doppi legami. Poiché questi ultimi si oppongono alla torsione, le molecole degli oli non si impacchettano bene e le sostanze rimangono liquide a temperatura ambiente. Sostituendo i doppi legami con legami semplici le catene si rendono assai più flessibili, per cui le molecole riescono a impacchettarsi meglio e danno origine a un solido.

Anche gli alchini subiscono reazioni di addizione e possono essere convertiti in alcheni o alcani a seconda delle condizioni e dei rapporti stechiometrici dei reagenti.

Autoesame 11B.1A Scrivete la formula di struttura condensata del prodotto di addizione dell'idrogeno al 2-butene: $CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \rightarrow$ prodotto.
[*Risposta*: $CH_3CH_2CH_2CH_3$]

Autoesame 11B.1B Scrivete la formula di struttura condensata del prodotto di addizione del cloruro di idrogeno al 2-butene.

Il meccanismo dell'addizione agli alcheni e agli alchini è l'attacco elettrofilo.

Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che gli alcani non sono molto reattivi ma che i legami multipli di alcheni e alchini sono siti di addizione.

Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Distinguere gli alcani da alcheni e alchini dalle differenze della loro reattività.
- ☐ **2.** Prevedere i prodotti di una data reazione di eliminazione, addizione e sostituzione (Paragrafi 11B.2 e 11B.3).



Figura 11B.6 Quando si idrogena l'olio (in alto), esso si trasforma in un solido (in basso). L'idrogeno si addiziona ai doppi legami carbonio-carbonio trasformandoli in legami semplici. Le molecole risultanti, più flessibili, possono meglio impacchettarsi, e quindi danno luogo a un solido. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)

CAPITOLO 11B Esercizi

11B.1 Sulla base dei dati dell'Appendice 2A scrivete le equazioni bilanciate e calcolate il calore liberato quando (a) 1,00 mol e (b) 1,00 g di ognuno dei composti seguenti vengono bruciati in eccesso di ossigeno: propano, butano e pentano. Sussiste un qualche andamento regolare nella quantità di calore liberata per mole di molecole o per grammo di composto? Se sì, qual è?

11B.2 Scrivete l'equazione chimica bilanciata per la fluorurazione completa del metano e del difluorometano. Usa le entalpie di legame (Tabelle 4E.2 e 4E.3) per stimare l'entalpia della reazione. La corrispondente reazione basata sul cloro è molto meno esotermica. A che cosa si può attribuire la differenza?

11B.3 Quanti diversi prodotti contenenti due atomi di carbonio sono possibili nell'ambito della reazione tra cloro ed etano? Ve ne sono che si presentino come isomeri ottici?

11B.4 Quanti prodotti distinti che conservino l'anello a tre termini sono possibili nell'ambito della reazione tra cloro e ciclopropano? Ve ne sono che si presentino come stereoisomeri?

11B.5 Se il bromuro di idrogeno reagisce con il 2-pentene possono trarre origine due isomeri di struttura. (a) Scrivetene le loro formule di struttura. (b) Come si denomina questo tipo di reazione?

11B.6 (a) Formulate l'equazione bilanciata relativa alla produzione del 2,3-dicloroesano dal 2-esino. (b) Come si chiama questo tipo di reazione?

11B.7 (a) Formulate l'equazione bilanciata relativa alla reazione tra bromocicloesano ed etossido di sodio in etanolo. (b) Indicate la formula di struttura del reagente e del prodotto ciclici. (c) Quale nome si attribuisce a questo tipo di reazione?

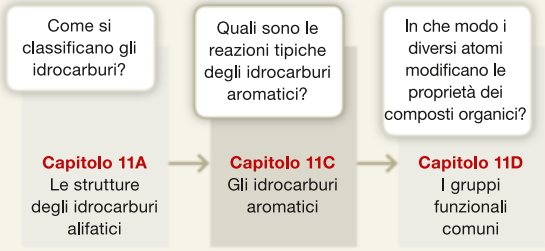
11B.8 Disegnate la struttura per segmenti dei possibili prodotti della reazione tra etossido di sodio e (a) 1-bromobutano; (b) 2-bromobutano.

11B.9 Usate le entalpie di legame (Tabelle 4E.2 e 4E.3) per stimare l'entalpia della reazione relativa all'alogenazione dell'etene con bromo, cloro e iodio. Quale andamento, eventualmente, manifestano queste quantità?

11B.10 Usate le entalpie di legame (Tabelle 4E.2 e 4E.3) per stimare le entalpie di reazione relative all'idroalogenazione dell'etene con HX, dove X = Cl, Br, I. Quale andamento, eventualmente, manifestano questi valori?

CAPITOLO **11C**

Gli idrocarburi aromatici



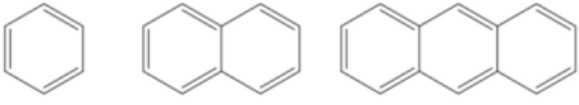
Perché dobbiamo conoscere queste cose? I composti aromatici sono così importanti per la chimica organica che è assolutamente necessario avere familiarità con la loro nomenclatura e le loro reazioni tipiche.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sulla descrizione degli idrocarburi del Capitolo 11A e sulla struttura delle molecole (Focus 2)

I composti aromatici sono importanti per l'industria dei solventi e come mattoni da costruzione per sintetizzare determinati polimeri. In biologia fanno parte di alcuni amminoacidi e contribuiscono alla struttura del DNA. Il loro nome è dovuto all'odore caratteristico che hanno molti di essi. Tutti contengono un anello aromatico, di solito un anello benzenico avente sei atomi di carbonio (Capitolo 2B). Una risorsa abbondante di idrocarburi aromatici è il carbon fossile. Esso consiste in un complicato miscuglio di composti molti dei quali sono molecole estese e reticolari contenenti anelli aromatici (vedi «Interludio» a p. 881).

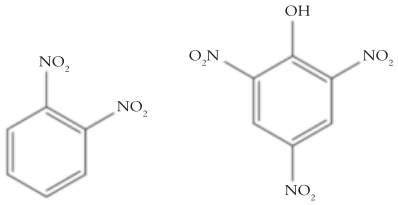
11C.1 La nomenclatura

Gli idrocarburi aromatici sono detti **areni**. Il composto progenitore degli idrocarburi aromatici è il benzene, C_6H_6 (**1**). Quando questo anello si denomina come sostituente lo si definisce gruppo *fenile*, come nel 2-fenilbutano, $CH_3CH(C_6H_5)CH_2CH_3$. In generale i gruppi idrocarburici aromatici si chiamano *arili*. Tra i composti aromatici si annoverano anche i *nuclei condensati* analoghi del benzene come il naftalene, $C_{10}H_8$ (**2**), e l'antracene, $C_{14}H_{10}$ (**3**), ricavabile dal carbon fossile per distillazione.



1 Benzene, C_6H_6 **2** Naftalene, $C_{10}H_8$ **3** Antracene, $C_{14}H_{10}$

Secondo un sistema di nomenclatura più vecchio, ma tuttora largamente in uso, quando un anello benzenico reca un sostituente in posizione 1, le posizioni 2, 3 e 4 si denotano rispettivamente *orto*- (abbreviata *o*-), *meta*- (abbreviata *m*-) e *para*- (abbreviata *p*-). Per esempio, (**4**) è l'*orto*-dinitrobenzene. Nella nomenclatura sistematica le posizioni lungo l'anello si identificano numerandole da 1 a 6 e scegliendo a tale scopo il verso che corrisponde alle cifre più basse. In questo sistema (**4**) è l'1,2-dinitrobenzene (—NO_2 è il gruppo nitro, o nitrogruppo). Invece (**5**) è il 2,4,6-trinitrofenolo, in quanto il composto C_6H_5OH è il fenolo, perciò all'atomo di carbonio che reca il gruppo —OH è assegnato il numero 1.



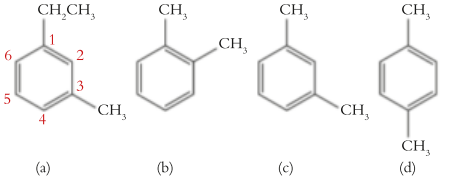
4 1,2-Dinitrobenzene **5** 2,4,6-Trinitrofenolo

ESEMPIO 11C.1 **La denominazione di un composto aromatico**

Molti composti trovati nelle preparazioni commerciali sono riportati con il loro nome formale ed è essenziale saper associare tale nome a una struttura. Molti di questi composti sono aromatici o hanno regioni aromatiche. Indicate il nome (a) del composto (**6**) e dei tre dimetilbenzeni (xileni) nei quali il secondo gruppo metilico è legato al carbonio (b) 2, (c) 3, (d) 4.

STRATEGIA Si denominano i composti numerando gli atomi di carbonio lungo l'anello nel verso che assegna i numeri più piccoli ai sostituenti.

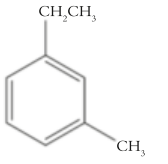
RISOLUZIONE (a) 1-Etil-3-metilbenzene; (b) 1,2-dimetilbenzene (*o*-xilene); (c) 1,3-dimetilbenzene (*m*-xilene); (d) 1,4-dimetilbenzene (*p*-xilene).



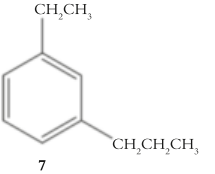
Autoesame 11C.1A Denominate il composto (**7**).
[*Risposta*: 1-Etil-3-propilbenzene]

Autoesame 11C.1B Denominate il composto (**8**).

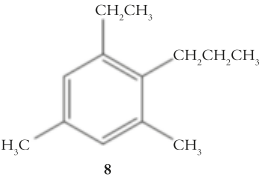
Esercizi correlati 11C.1-11C.4



6



7



8

I composti aromatici si denominano assegnando ai sostituenti dell'anello benzenico i numeri più piccoli. Come sostituente, l'anello benzenico prende il nome di gruppo fenile.

11C.2 La sostituzione elettrofila

Gli areni sono insaturi, ma, a differenza degli alcheni, non sono molto reattivi nonostante i doppi legami. Mentre comunemente gli alcheni partecipano a reazioni di addizione, gli areni subiscono prevalentemente reazioni di *sostituzione*, nelle quali i legami π dell'anello rimangono intatti. Per fare un esempio, il bromo si addiziona immediatamente al doppio legame di un alchene, ma con il benzene reagisce soltanto in presenza di un catalizzatore, di regola il bromuro di ferro(III), e ciò non influisce sul legame interno all'anello. Al contrario, uno degli atomi di bromo ne sostituisce uno di idrogeno dando il bromobenzene, C_6H_5Br:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

Il meccanismo della sostituzione all'anello benzenico è l'attacco elettrofilo, come nell'addizione al doppio legame degli alcheni, per cui la reazione prende il nome di **sostituzione elettrofila**. La sostituzione si verifica al posto dell'addizione a causa della stabilità degli elettroni π delocalizzati nell'anello. La delocalizzazione conferisce agli elettroni una energia così bassa, cioè essi sono legati così strettamente, che non sono disponibili per formare nuovi legami σ (vedi Capitoli 2B e 2G).

La bromurazione del benzene illustra la differenza tra l'addizione elettrofila degli alcheni e la sostituzione elettrofila a carico degli areni. Innanzitutto, per realizzare la bromurazione è necessario un catalizzatore come il bromuro di ferro(III). Il catalizzatore agisce da acido di Lewis, legando la molecola di bromo (base di Lewis) e assicurando che il bromo più lontano acquisti un'accentuata carica parziale positiva:

$$:Br—Br: + FeBr_3 \longrightarrow {}^{\delta+}:Br—BrFeBr_3^{\delta-}$$

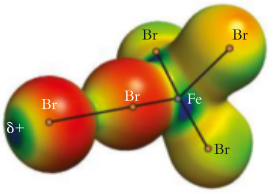
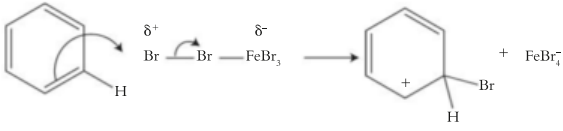


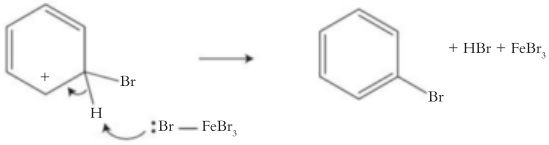
Figura 11C.1 Il catalizzatore $FeBr_3$ agisce formando un complesso con la molecola del bromo, per cui l'atomo di bromo non direttamente legato a quello di ferro acquista carica parziale positiva (la regione in blu). Tale carica parziale esalta l'attitudine della molecola di bromo ad agire da elettrofilo.

(Per semplicità si mostrano solo le coppie solitarie che partecipano alla reazione.) L'atomo di bromo esterno del complesso è ora indotto ad agire da elettrofilo forte (Figura 11C.1).

La sostituzione elettrofila ha inizio in effetti con l'addizione elettrofila, cioè con l'attacco a una regione di elevata densità elettronica in seguito al quale si forma un intermedio di carica positiva:



Tuttavia, data la grande stabilità degli elettroni π delocalizzati, l'atomo di idrogeno illustrato può essere asportato dall'anello sotto forma di H^+ da un atomo di bromo del complesso $FeBr_4^-$. Così, la delocalizzazione è riguadagnata e si formano come prodotti C_6H_5Br e HBr:

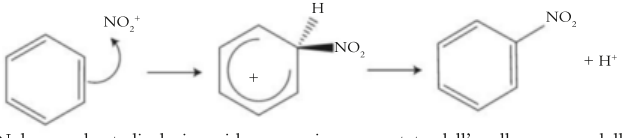


In questo stadio si libera il catalizzatore bromuro di ferro(III), che riacquista la possibilità di attivare un'altra molecola di bromo.

Uno degli esempi di sostituzione elettrofila studiati più approfonditamente è la nitrazione del benzene, che si trasforma lentamente in nitrobenzene per azione di una miscela di acidi nitrico e solforico concentrati. L'agente nitrante effettivo è l'elettrofilo NO_2^+ (lo ione nitronio, ONO^+), ione triatomico lineare:

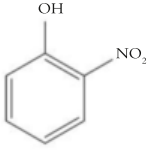
$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

Il meccanismo accettato della reazione è



Nel secondo stadio lo ione idrogeno viene asportato dall'anello a opera dello ione HSO_4^-, che agisce da base di Brønsted. Come nella bromurazione, il ripristino della delocalizzazione degli elettroni π facilita l'allontanamento dello ione idrogeno.

Certi gruppi legati all'anello aromatico tendono a donare elettroni ai suoi orbitali molecolari delocalizzati. Ciascuno di questi sostituenti elettron-donatori ha un atomo elettronegativo con almeno un doppietto elettronico interagente con l'anello aromatico. Alcuni esempi sono —NH_2 e —OH. La sostituzione elettrofila del benzene è molto più veloce se è presente un sostituente elettron-donatore. Per esempio, la nitrazione del fenolo, C_6H_5OH, procede tanto velocemente che non richiede alcun catalizzatore. Per di più, analizzando i prodotti, i soli che si riscontrino sono il 2-nitrofenolo (*orto*-nitrofenolo, **9**) e il 4-nitrofenolo (*para*-nitrofenolo, **10**).



9 *o*-Nitrofenolo

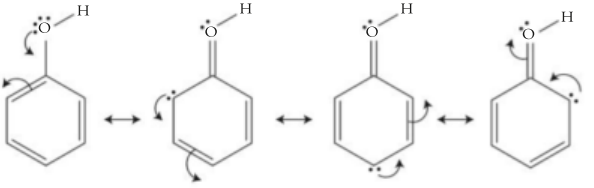


10 *p*-Nitrofenolo

Perché mai la posizione *meta* è così ostica nei confronti della sostituzione, e perché il fenolo reagisce tanto più velocemente del benzene? Gli elettrofili si lasciano attrarre dalle regioni ad alta densità elettronica, quindi la reazione veloce del fenolo si spiega ammettendo che nell'anello debba sussistere una maggiore densità elettronica quando è presente il sostituente elettron-donatore —OH. Il predominio dei prodotti *orto* e *para* è spiegabile ammettendo che tale densità elettronica debba essere relativamente elevata nelle posizioni corrispondenti. Il calcolo degli orbitali molecolari, come quello descritto nelle Tecniche principali 5, rivela che in effetti, rispetto al benzene, sussiste una concentrazione di elettroni più elevata nell'anello del fenolo, specialmente nelle posizioni *orto* e *para*, in

larga misura perché l'atomo O possiede coppie solitarie atte a partecipare al legame π con gli atomi di carbonio (**Figura 11C.2**).

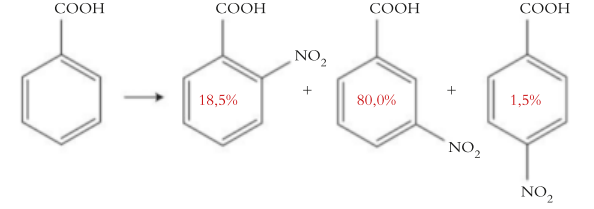
Molto prima che le loro teorie trovassero conferma nei calcoli, i chimici organici si avvalsero delle strutture di risonanza per spiegare la distribuzione dei prodotti nella sostituzione elettrofila. Per esempio, la struttura di Lewis del fenolo è considerata un ibrido di risonanza tra le strutture seguenti:



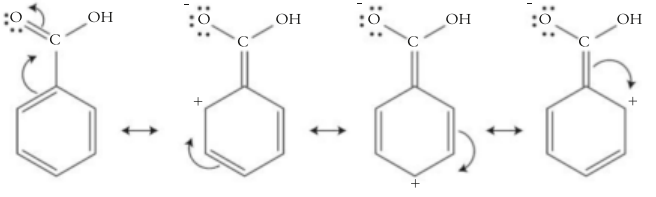
Le frecce curve indicano la relazione tra una struttura e le altre. Si noterà che la carica negativa formale si situa nelle posizioni *orto* e *para*, proprio là dove ha luogo più velocemente la reazione. Altri gruppi che orientano in *orto-para* sono —NH_2, —Cl e —Br, tutti comprendenti un atomo in possesso di coppia solitaria di elettroni e contiguo all'anello, e tutti capaci di accelerare la reazione.

Riflessione Siete in grado di fornire una spiegazione dell'effetto orientante basata sugli orbitali molecolari?

Avete potuto vedere che il gruppo —OH può accelerare una reazione. Esistono, al contrario, gruppi che tendono a rallentare la sostituzione elettrofila a carico del benzene? Un modo di ridurre la densità elettronica dell'anello e renderlo meno attraente per gli elettrofili consiste nell'introdurre un atomo altamente elettronegativo o un gruppo che sottragga elettroni all'anello del benzene. In alternativa si può introdurre un sostituente che allontani gli elettroni per risonanza. Un certo numero di sostituenti, per esempio il gruppo carbossile (—COOH), sortisce entrambi gli effetti. Si constata, per esempio, che la nitrazione dell'acido benzoico, C_6H_5COOH, è molto più lenta di quella del benzene; inoltre il prodotto è per la maggior parte costituito dal nitrocomposto *meta*:



Gli atomi O, elettronegativi, del gruppo carbossile sottraggono elettroni dall'intero anello, riducendone in tal modo la densità elettronica complessiva. Perdipiù la risonanza li allontana di preferenza dalle posizioni *orto* e *para*. Per fermarci all'essenziale, mettiamo in evidenza solo le coppie solitarie interessate alla risonanza:



Grazie a entrambi gli effetti la velocità di reazione si abbassa, specialmente nelle posizioni *orto* e *para*, e come sito più probabile di attacco rimane la posizione *meta*. Altri sostituenti elettron-attrattori che orientano in *meta* sono —NO_2, —CF_3 e —C≡N. Si noti come nessuno di tali sostituenti abbia una coppia solitaria sull'atomo adiacente all'anello.

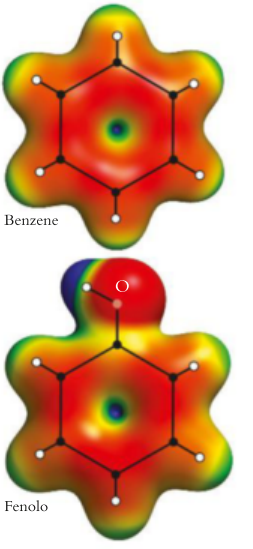


Figura 11C.2 La presenza del gruppo –OH nel fenolo altera la distribuzione degli elettroni nell'anello benzenico. Le regioni in blu denotano porzioni della molecola dotate di carica parziale positiva, mentre quelle verdi, gialle e rosse denotano regioni progressivamente più negative. Si noti come nel fenolo le regioni in giallo, ricche di elettroni, sono più estese sugli atomi di carbonio e di idrogeno più che nel benzene, per cui tali atomi risultano più suscettibili nei confronti dell'attacco elettrofilo. Un'analisi più dettagliata mostra che gli atomi di carbonio *orto* e *para* manifestano il maggiore accumulo di carica negativa.

Gli anelli aromatici sono molto meno reattivi di quel che lascerebbe intuire la presenza dei doppi legami; comunemente subiscono la sostituzione anziché l'addizione. La sostituzione elettrofila del benzene che reca sostituenti elettron-donatori risulta accelerata e ha luogo di preferenza nelle posizioni *orto* e *para*. La sostituzione elettrofila del benzene che reca sostituenti elettron-attrattori ha luogo a velocità ridotta e interessa prevalentemente le posizioni *meta*.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

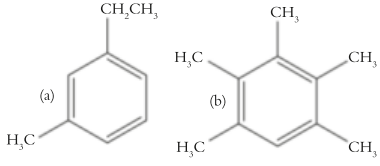
Avete imparato che gli idrocarburi aromatici contengono anelli aromatici simili a quelli del benzene che aumentano la stabilità del composto e sono resistenti all'addizione. Avete visto che la reazione tipica dei composti aromatici è la sostituzione elettrofila, con la conservazione dell'anello aromatico.

● Quali abilità avete acquisito?

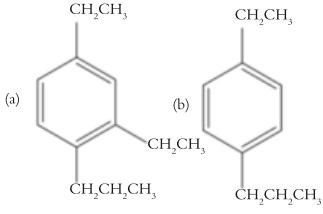
- ☐ **1.** Denominare i composti aromatici semplici (Esempio 11C.1).
- ☐ **2.** Predire i prodotti delle reazioni di sostituzione elettrofila (Paragrafo 11C.2).
- ☐ **3.** Spiegare perché i gruppi *orto*- e *para*-orientanti accelerano la sostituzione elettrofila sul benzene e identificare tali gruppi (Paragrafo 11C.2).

CAPITOLO 11C Esercizi

11C.1 Denominate i composti seguenti:



11C.2 Denominate i composti seguenti:



11C.3 Scrivete la formula di struttura di: (a) metilbenzene, più comunemente noto come toluene; (b) *p*-clorotoluene; (c) 1,3-dimetilbenzene; (d) 4-clorometilbenzene.

11C.4 Scrivete la formula di struttura di: (a) *p*-xilene; (b) 1,2-dibromobenzene; (c) 3-fenilpropene; (d) 2-etil-1,4-dimetilbenzene.

11C.5 (a) Rappresentate gli isomeri del diclorometilbenzene. (b) Denominateli uno per uno e dite quali sono polari e quali apolari.

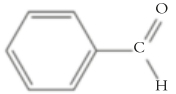
11C.6 (a) Rappresentate gli isomeri del diamminodiclorobenzene. (b) Denominateli uno per uno e dite quali sono polari e quali apolari.

11C.7 Rappresentate le strutture di risonanza del cianobenzene (C_6H_5CN) che spieghino come il gruppo CN agisca da sostituente che orienta in meta.

11C.8 È possibile preparare il bromonitrobenzene nitrando il bromobenzene oppure bromurando il nitrobenzene. Le due reazioni darebbero lo stesso prodotto (o la stessa distribuzione di prodotti)? In caso contrario, quale sarebbe la differenza tra i prodotti?

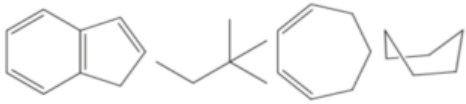
11C.9 Quanti prodotti distinti si possono ottenere sottoponendo il naftalene, $C_{10}H_8$ (**2**) alla sostituzione elettrofila aromatica con un unico elettrofilo (denotato E)? Rappresentateli mediante strutture per segmenti.

11C.10 La struttura della benzaldeide, il più importante agente odoroso dell'olio di mandorle amare è

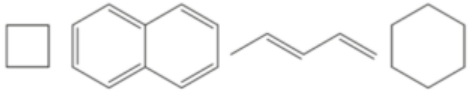


Ritenete che la funzione aldeidica (CHO) debba agire da gruppo che orienta in meta o in orto-para? Argomentate.

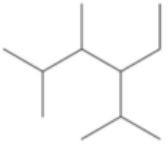
11C.11 Trovate la formula molecolare corrispondente alle seguenti strutture lineari e identificate ciascuna come alcano, alchene, alchino o idrocarburo aromatico.



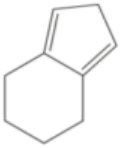
11C.12 Trovate la formula molecolare corrispondente alle seguenti strutture lineari e identificate ciascuna come alcano, alchene, alchino o idrocarburo aromatico.



11C.13 Trovate la formula molecolare corrispondente alle seguenti strutture lineari e identificate ciascuna come alcano, alchene, alchino o idrocarburo aromatico.



(a)



(b)



(c)

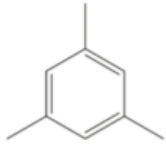


(d)

11C.14 Trovate la formula molecolare corrispondente alle seguenti strutture lineari e identificate ciascuna come alcano, alchene, alchino o idrocarburo aromatico.



(a)



(b)



(c)



(d)

CAPITOLO **11D**

I gruppi funzionali comuni

Quali sono le reazioni tipiche degli idrocarburi aromatici? → **Capitolo 11C** Gli idrocarburi aromatici

In che modo i diversi atomi modificano le proprietà dei composti organici? → **Capitolo 11D** I gruppi funzionali comuni

Quali sono le caratteristiche delle molecole organiche molto grandi? → **Capitolo 11E** Polimeri e macromolecole biologiche

Perché dobbiamo conoscere queste cose? La grande diversità di molecole organiche negli esseri viventi dipende dalla presenza di gruppi di atomi con funzioni caratteristiche. Una volta che avrete familiarità con le proprietà di questi gruppi inizierete a poter prevedere le proprietà delle molecole organiche, persino quelle di enormi biomolecole o dei materiali polimerici di sintesi.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sui Capitoli 11A-11C e necessita della stessa preparazione. Bisogna conoscere i concetti di acido e di base e le reazioni redox (*Fondamenti* J e K). Si utilizzano anche i concetti di polarità molecolare (Capitolo 2E) e di solubilità (Capitolo 5D).

L'immensa varietà di composti organici può, in un primo tempo, spaventare. Fortunatamente la comprensione dei composti organici può aver luogo attraverso l'esame di un ristretto numero di **gruppi funzionali**, ossia di piccoli gruppi di atomi dotati di proprietà caratteristiche. Mentre gli idrocarburi sono costituiti solamente da carbonio e idrogeno, i gruppi funzionali possono comprendere atomi di altri elementi.

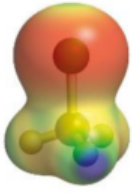
I gruppi funzionali si legano all'ossatura carboniosa della molecola o fanno parte di tale catena. Ricordiamo l'atomo di cloro del cloroetano, CH_3CH_2Cl, e il gruppo —OH dell'etanolo, CH_3CH_2OH. I doppi legami carbonio-carbonio, come quello del 2-butene, $CH_3CH{=}CHCH_3$, si considerano spesso alla stregua di gruppi funzionali. La Tabella 11D.1 elenca i gruppi funzionali più comuni. I doppi e i tripli legami carbonio-carbonio sono già stati presi in esame nei Capitoli 11A e 11B.

Tabella 11D.1
I gruppi funzionali comuni

Gruppo	Classe del composto	Gruppo	Classe del composto
—X	alogenuro (X = F, Cl, Br o I)	—COOH	acido carbossilico
—OH	alcol, fenolo	—COOR	estere
—O—	etere	—N<	ammina
—CHO	aldeide	—CO—N<	ammide
—CO—	chetone		

11D.1 Gli aloalcani

Gli **aloalcani** (o alogenoalcani o alogenuri di alchile) sono alcani in cui almeno un atomo di idrogeno è sostituito da un atomo di alogeno. Pur prestandosi a impieghi importanti, molti di essi sono fortemente tossici e costituiscono una minaccia per l'ambiente. L'aloalcano 1,2-diclorofluoroetano, $CHClFCH_2Cl$, è un esempio di idroclorofluorocarburo (HCFC), classificato tra i composti ritenuti responsabili del depauperamento della fascia dell'ozono (vedi Scheda 7E.1). Molti pesticidi sono composti aromatici contenenti più atomi di alogeni.



1 Clorometano, CH_3Cl

I legami carbonio-alogeno (**1**) hanno carattere polare. L'atomo di carbonio al quale si lega quello di alogeno è parzialmente positivo, ciò lo rende suscettibile di reazioni di **sostituzione nucleofila**, nel corso delle quali un nucleofilo sostituisce l'alogeno. Definiamo **nucleofilo** un reagente che va alla ricerca di centri di carica positiva nella molecola che attacca. Due tipici esempi sono lo ione ossidrile, OH^-, e la molecola di acqua, H_2O. In ciascun caso la coppia elettronica solitaria dell'atomo di ossigeno è attratta dalle regioni di una molecola che hanno carica parziale positiva; lo ione ossidrile è un nucleofilo più forte per via della sua carica negativa. L'acqua agisce da nucleofilo nelle **reazioni di idrolisi**, nelle quali un legame carbonio-elemento viene sostituito dal lega-

me carbonio-ossigeno. Per esempio, il bromometano in ambiente basico subisce l'idrolisi a metanolo e ioni bromuro:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

Gli aloalcani sono molecole formalmente derivanti dagli alcani per sostituzione di almeno un atomo di idrogeno con uno di alogeno; subiscono reazioni di sostituzione nucleofila.

11D.2 Gli alcoli

Il **gruppo ossidrile** è un gruppo —OH che si lega in modo covalente a un atomo di carbonio. Chiamiamo **alcol** un composto organico che contiene un ossidrile non direttamente congiunto con un anello benzenico o con un gruppo >C=O. Uno dei composti organici più noti è l'etanolo, CH_3CH_2OH, detto anche *alcol etilico* e, un tempo, «spirito». Il gruppo —OH nelle molecole di alcol è polare e può cedere, in certi solventi, i suoi protoni ossidrilici (Figura 11D.1), ma le risultanti basi coniugate sono talmente forti che in acqua gli alcoli non vanno considerati acidi.

Esistono tre modi principali per denominare gli alcoli.

- Si aggiunge la desinenza *-olo* all'idrocarburo progenitore, per esempio metanolo ed etanolo. Quando occorre specificare la posizione del gruppo —OH (per evitare casi ambigui), si indica il numero dell'atomo di carbonio al quale esso si lega, come in 1-propanolo, $CH_3CH_2CH_2OH$, o in 2-propanolo, $CH_3CH(OH)CH_3$.
- Si denomina come gruppo la catena idrocarburica dell'alcol a cui si fa precedere il termine alcol, come per l'alcol metilico, CH_3OH, o per l'alcol etilico, CH_3CH_2OH.
- Si denomina il gruppo —OH come sostituente, nel qual caso si adopera la dizione *idrossi*, come in 2-idrossibutano per $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$.

In genere nel libro utilizzeremo il primo sistema di nomenclatura.

Gli alcoli si suddividono in tre classi in base al numero dei gruppi organici congiunti con l'atomo di carbonio che reca il gruppo —OHOH:

Tipo di alcol	Struttura	Esempio
primario	RCH_2—OH	etanolo, CH_3CH_2OH
secondario	R_2CH—OH	2-butanolo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
terziario	R_3C—OH	2-metil-2-propanolo, $(CH_3)_3COH$

R rappresenta un gruppo organico, come il metile o il fenile, i gruppi R presenti in una molecola non sono necessariamente identici.

Nell'industria il metanolo si prepara abitualmente dal gas di sintesi, a sua volta ottenuto dal carbon fossile (Capitolo 8B):

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizzatore 250 °C, 50-100 atm}} CH_3OH(g)$$

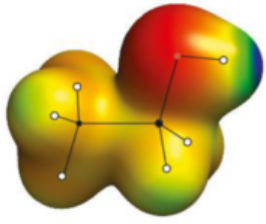


Figura 11D.1 La distribuzione della carica nella molecola dell'etanolo. Il rosso denota una regione di carica negativa netta, mentre il blu indica regioni di carica positiva netta. Essendo la molecola polare e capace di dar vita a legami a idrogeno, la sua solubilità in acqua è elevata.

Il 2-propanolo si indica spesso con il nome comune di alcol isopropilico.

Il nome comune del 2-metil-2-propanolo è *terz*-butanolo (o ancora alcol *terz*-butilico, *t*-butilico o *t*-butanolo).

L'etanolo viene prodotto in grandi quantità, in tutto il mondo, dalla fermentazione dei carboidrati. Lo si prepara anche idratando l'etene per addizione:

$$CH_2{=}CH_2\,(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{catalizzatore 300 °C}} CH_3CH_2OH(g)$$

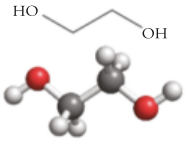
La sintesi di laboratorio degli alcoli è condotta tramite la sostituzione nucleofila degli aloalcani come per

$$CH_3CHClCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + Cl^-$$

Il glicole etilenico, o 1,2-etandiolo, $HO(CH_2)_2OH$ (**2**) è un esempio di **diolo**, cioè un composto che contiene due gruppi ossidrile. Il glicole etilenico è utilizzato come componente delle miscele antigelo e per fabbricare alcune fibre sintetiche.

Gli alcoli hanno una pressione di vapore molto inferiore a quella degli idrocarburi di massa molare approssimativamente comparabile; di conseguenza, gli alcoli di bassa massa molare sono liquidi. L'etanolo, per esempio, è liquido a temperatura ordinaria, mentre il butano, dotato della stessa massa molare, è un gas. La volatilità relativamente bassa degli alcoli è indizio della forza dei legami a idrogeno. La loro attitudine a formare legami a idrogeno spiega anche la solubilità in acqua degli alcoli con bassa massa molare.

La formula degli alcoli deriva da quella dell'acqua sostituendo uno degli atomi di idrogeno con un gruppo organico. Come l'acqua, gli alcoli danno vita a legami a idrogeno intermolecolari.



2 1,2-Etandiolo, $HO(CH_2)_2OH$

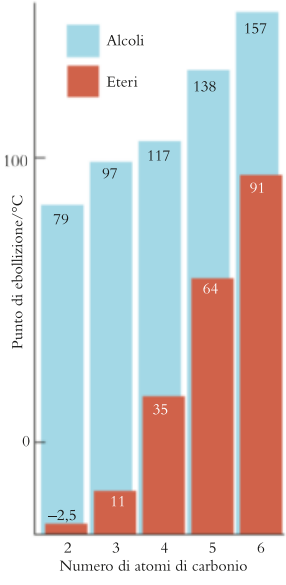


Figura 11D.2 Il punto di ebollizione degli eteri è inferiore a quello degli alcoli loro isomeri, perché questi ultimi formano legami a idrogeno, mentre gli eteri no. Le molecole qui rappresentate sono tutte non ramificate.

11D.3 Gli eteri

Gli **eteri** sono composti organici della forma R—O—R, dove R è un gruppo alchilico o arilico (i due gruppi R non devono necessariamente essere uguali). Possiamo immaginare che l'etere derivi dalla molecola HOH sostituendo entrambi gli atomi di idrogeno con gruppi alchilici:

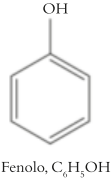
H—O—H	CH_3CH_2—O—H	CH_3CH_2—O—CH_2CH_3
Acqua	Etanolo (alcol)	Dietil etere (etere)

Gli eteri sono più volatili degli alcoli di pari massa molare, perché le loro molecole non possono dare origine a legami a idrogeno (Figura 11D.2). Essi possono formare legami a idrogeno con l'acqua, tuttavia risultano meno solubili in essa rispetto agli alcoli perché possono solo accettare protoni e non donarne. Di conseguenza non possono formare tanti legami a idrogeno con le molecole di acqua quanti ne fanno gli alcoli. Non essendo molto reattivi ed essendo dotati di scarsa polarità, costituiscono utili solventi di altri composti organici. Sono, tuttavia, altamente infiammabili; il dietil etere (o etere etilico, o semplicemente «etere») prende fuoco facilmente e deve essere usato con molta cautela.

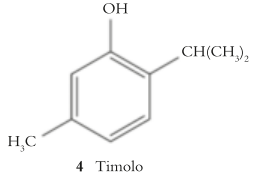
Gli eteri non sono molto reattivi. Sono più volatili degli alcoli di massa molare analoga, in quanto le loro molecole non formano legami a idrogeno tra loro.

11D.4 I fenoli

Nei **fenoli** l'ossidrile si lega direttamente all'anello aromatico. Il composto progenitore, il fenolo propriamente detto, C_6H_5OH (**3**), è un solido molecolare bianco cristallino. In natura si rinvengono molti fenoli sostituiti, e alcuni sono responsabili del profumo delle piante. Spesso fanno parte degli *oli essenziali*, distillabili da fiori e foglie. Il timolo (**4**), per esempio, è l'ingrediente attivo dell'essenza di timo, mentre l'eugenolo (**5**) fornisce in buona parte l'odore dell'essenza dei chiodi di garofano.

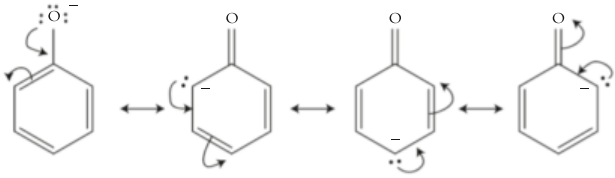


3 Fenolo, C_6H_5OH



4 Timolo

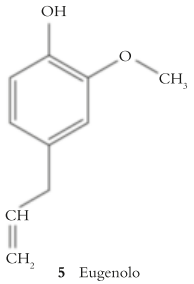
I fenoli differiscono dagli alcoli per essere debolmente acidi. Analogamente alla risonanza del fenolo in quanto tale (Capitolo 11C), quella dell'anione



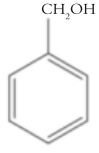
delocalizza la carica negativa della base coniugata e, perciò, stabilizza l'anione. Di conseguenza $C_6H_5O^-$ è una base coniugata più debole di quella di un alcol, come per esempio $CH_3CH_2O^-$, lo *ione etossido*, che deriva dall'etanolo.

Si capisce dunque che il fenolo, C_6H_5OH, è un acido più forte dell'etanolo, CH_3CH_2OH, e i fenoli, altrimenti insolubili in acqua, divengono solubili nelle soluzioni basiche. Basta tuttavia un gruppo —CH_2— a isolare l'atomo O dall'anello benzenico, perciò il fenilmetanolo, $C_6H_5CH_2OH$ (alcol benzilico, **6**), è un alcol e non un fenolo.

Grazie alla delocalizzazione e alla stabilizzazione della loro base coniugata i fenoli sono acidi deboli.



5 Eugenolo



6 Alcol benzilico, Fenilmetanolo, $C_6H_5CH_2OH$

11D.5 Le aldeidi e i chetoni

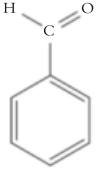
Il **gruppo carbonile**,  si riscontra in due famiglie di composti strettamente affini:

- le **aldeidi** sono composti con formula: 
- i **chetoni** sono composti con formula: 

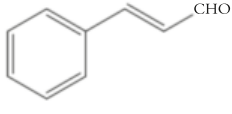
In un'aldeide il carbonile si trova all'estremità della catena carboniosa, mentre nel chetone esso si situa in una posizione intermedia. I gruppi R possono avere carattere alifatico oppure aromatico e i due gruppi R di un chetone non sono necessariamente uguali. Nella formula di struttura condensata il carbonile dei chetoni si scrive —CO—, come in CH_3COCH_3, il propanone (acetone), un comune solvente di laboratorio. Il carbonile delle aldeidi, invece, si scrive di norma —CHO, come in HCHO (formaldeide), l'aldeide più semplice. La *formalina*, liquido adoperato per conservare campioni biologici, è una soluzione acquosa di formaldeide. Il fumo che si produce dalla combustione della legna contiene formaldeide, e l'effetto distruttivo che la formaldeide esercita sui batteri è una delle ragioni che spiegano perché l'affumicazione conserva gli alimenti.

La denominazione sistematica delle aldeidi vuole che si sostituisca la desinenza *-o* con quella *-ale*, come in metanale per HCHO ed etanale per CH_3CHO. Si noti che nel computo degli atomi di carbonio, al momento di stabilire da quale alcano derivi l'aldeide, si comprende anche il C del carbonile. I chetoni ricevono la desinenza *-one*, come in propanone, CH_3COCH_3 (acetone). Per evitare ogni ambiguità, per indicare l'atomo di carbonio che fa parte del carbonile si usa un numero; per esempio, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ è il 2-pentanone, mentre $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ è il 3-pentanone.

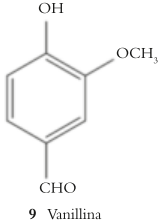
Le aldeidi ricorrono in natura negli oli essenziali e contribuiscono a conferire l'odore a frutti e piante. La benzaldeide, C_6H_5CHO (**7**), è in parte responsabile del caratteristico aroma delle ciliegie e delle mandorle. La cinnamaldeide (**8**) si trova nella cannella, mentre l'estratto di vaniglia contiene vanillina (**9**), presente nell'essenza di questa bacca. Anche i chetoni possono risultare fragranti. Per esempio, il carvone (struttura **11a** nel Capitolo 11A) è l'olio essenziale della menta.



7 Benzaldeide, C_6H_5CHO



8 Cinnamaldeide



9 Vanillina

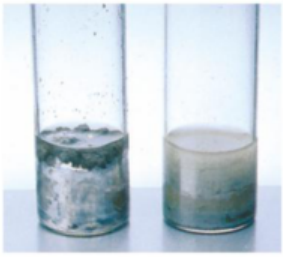


Figura 11D.3 Un'aldeide (a sinistra) trattata con il reagente di Tollens produce lo specchio d'argento, mentre un chetone (a destra) non lo fa poiché si ossida meno facilmente che un'aldeide. (W.H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)
VideoLab 11D.3

La formaldeide si prepara industrialmente mediante ossidazione catalitica del metanolo:

$$2\ CH_3OH(g) + O_2(g) \xrightarrow{600\ °C,\ Ag} 2\ HCHO(g) + 2\ H_2O(g)$$

L'ulteriore ossidazione del prodotto ad acido carbossilico (Paragrafo 11D.6) si evita utilizzando un ossidante blando. Per i chetoni vi è minore rischio di ossidazione ulteriore, perché l'eventuale formazione dell'acido carbossilico esigerebbe la scissione di un legame C—C.

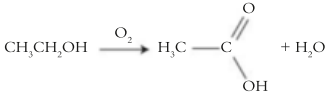
L'ossidazione con bicromato degli alcoli secondari produce con buona resa chetoni, con scarsa ossidazione ulteriore. Per esempio, $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ può essere ossidato a $CH_3CH_2COCH_3$. La diversa facilità con la quale si ossidano le aldeidi e i chetoni è utilizzata per distinguerli. Le aldeidi sono capaci di ridurre gli ioni argento formando uno specchio d'argento metallico (ossia rivestono le pareti di una provetta) nel *test di Tollens* che utilizza una soluzione di ioni Ag^+ in ammoniaca acquosa (**Figura 11D.3**):

- aldeidi: $CH_3CH_2CHO + Ag^+$ (nel reagente di Tollens) fornisce CH_3CH_2COOH e Ag(s);
- chetoni: $CH_3COCH_3 + Ag^+$ (nel reagente di Tollens) non reagisce.

Aldeidi e chetoni possono essere preparati ossidando gli alcoli. Le prime sono più facilmente soggette a ulteriore ossidazione.

11D.6 Gli acidi carbossilici

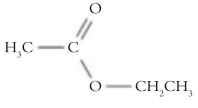
Il **gruppo carbossile** , abbreviato normalmente in —COOH, è il gruppo funzionale degli **acidi carbossilici**, acidi deboli della forma R—COOH. La forza degli acidi carbossilici è legata alla loro struttura come descritto nel Capitolo 6C. L'acido carbossilico più semplice è l'acido formico, HCOOH, l'acido del veleno di formica. Un altro comune acido carbossilico è l'acido acetico, CH_3COOH, l'acido dell'aceto. Si forma quando l'etanolo del vino si ossida all'aria:



Gli acidi carbossilici sono denominati sistematicamente sostituendo la *-o* dell'idrocarburo progenitore con la desinenza *-oico,* e facendo precedere il termine *acido*; l'atomo di carbonio del carbossile va compreso nel computo degli atomi per stabilire quale sia la molecola dell'idrocarburo d'origine. Per esempio, l'acido formico si chiama formalmente acido metanoico, e l'acido acetico acido etanoico.

Gli acidi carbossilici possono essere preparati ossidando gli alcoli primari o le aldeidi con ossidanti forti, per esempio una soluzione acida di permanganato di potassio. In alcuni processi industriali un alchile può essere ossidato direttamente a carbossile.

Gli acidi carbossilici contengono il gruppo carbossilico.

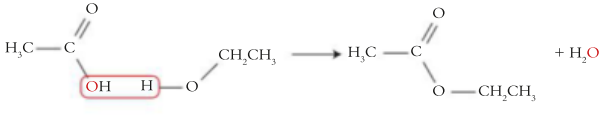


10 Acetato di etile, $CH_3COOC_2H_5$

O Il nome «estere» deriva dall'abbreviazione delle parole tedesche *Essig* (aceto) e *Aether* (etere). Quando il termine fu coniato la chimica organica era molto meno nota!

11D.7 Gli esteri

Il prodotto della reazione tra un acido carbossilico e un alcol si chiama **estere** (**10**). Acido acetico ed etanolo, per esempio, riscaldati a 100 °C in presenza di un acido forte, reagiscono fornendo, come prodotti di **esterificazione**, acetato di etile e acqua:



Molti esteri emanano odore fragrante e contribuiscono all'odore della frutta. Per esempio, l'acetato di benzile, $CH_3COOCH_2C_6H_5$, è un componente attivo dell'essenza di gelsomino. Altri esteri naturali comprendono i grassi e gli oli, tra cui il grasso animale tristearina (**11**), componente del grasso di bue, che è appunto un estere formato dal glicerolo e dall'acido stearico.



11 Tristearina, $C_{57}H_{110}O_6$

La formazione degli esteri è un esempio di **reazione di condensazione,** nella quale due molecole si combinano a formarne una più grande ed eliminano una molecola piccola (Figura 11D.4). La reazione è catalizzata da una piccola quantità di acido, come l'acido solforico. Nell'esterificazione acido-alcol la molecola eliminata è quella dell'acqua.

Le reazioni di condensazione forniscono una soluzione al problema derivante dall'idrogenazione parziale degli oli (Capitolo 11B). I doppi legami che restano dopo il processo di idrogenazione si convertono dalla forma naturale *cis* nell'isomero *trans*. I «grassi *trans*» che ne derivano contribuiscono all'insorgenza di problemi alla salute come l'arteriosclerosi. La *transesterificazione* è una tecnica che utilizza l'azione di enzimi per spostare le lunghe catene degli acidi carbossilici da un alcol all'altro negli *acidi grassi*, composti con un gruppo carbossilico al termine di una lunga catena idrocarburica. Il grasso risultante possiede un punto di fusione elevato, come desiderato, ma continua a essere insaturo e non ha doppi legami *trans*. Il nuovo processo richiede minor acqua di raffreddamento e non fa uso di solventi tossici o infiammabili.

Autoesame 11D.1A (a) Scrivete la formula di struttura condensata dell'estere formato dalla reazione tra l'acido propanoico, CH_3CH_2COOH, e il metanolo, CH_3OH. (b) Scrivete la formula di struttura condensata dell'acido e dell'alcol che reagiscono per formare l'etanoato di pentile, $CH_3COOC_5H_{11}$, che contribuisce a conferire alle banane il loro aroma.

[*Risposta*: (a) $CH_3CH_2COOCH_3$; (b) CH_3COOH e $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$]

Autoesame 11D.1B Scrivete la formula di struttura condensata dell'estere formato dalla reazione tra l'acido formico, HCOOH, e l'etanolo, CH_3CH_2OH. (b) Scrivete la formula di struttura condensata dell'acido e dell'alcol che reagiscono per formare il butanoato di metile, $CH_3(CH_2)_2COOCH_3$, che contribuisce a conferire alle mele il loro odore.

Gli alcoli si condensano con gli acidi carbossilici formando gli esteri.

11D.8 Le ammine, gli amminoacidi e le ammidi

Un'**ammina** è un composto la cui formula si può far derivare da NH_3 sostituendo uno o più atomi di idrogeno con altrettanti gruppi organici sia alifatici

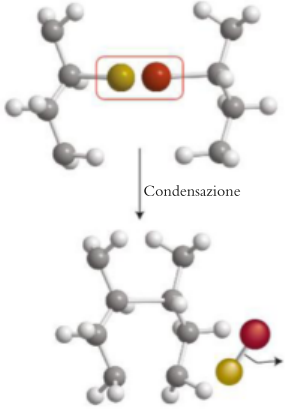
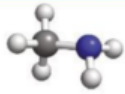
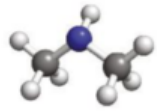
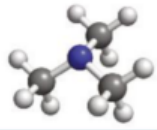


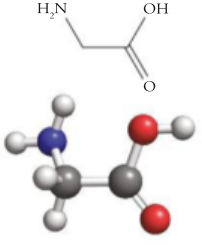
Figura 11D.4 Nella reazione di condensazione si congiungono due molecole grazie all'eliminazione di due atomi o gruppi atomici (le sfere in rosso e in giallo) sotto forma di una piccola molecola.

sia aromatici. Le ammine sono classificate in primarie, secondarie e terziarie a seconda del numero dei gruppi R legati all'atomo di azoto:

Tipo di ammina	Struttura	Esempio	
primaria	RNH_2	metilammina, CH_3NH_2	
secondaria	R_2NH	dimetilammina, $(CH_3)_2NH$	
terziaria	R_3N	trimetilammina, $(CH_3)_3N$	

I gruppi R rappresentano gruppi organici come il metile o il fenile e non sono necessariamente identici. L'atomo di azoto è sempre ibridizzato sp^3, con una coppia solitaria di elettroni e tre legami **σ**. Lo *ione ammonio quaternario* è uno ione tetraedrico della forma R_4N^+, nel quale è possibile che i gruppi R siano tutti differenti tra loro (con fino a tre atomi di H). Per esempio, lo ione tetrametilammonio, $(CH_3)_4N^+$, e lo ione trimetilammonio, $(CH_3)_3NH^+$, sono entrambi ioni ammonio quaternari. Il **gruppo ammino** (o amminogruppo), gruppo funzionale progenitore delle ammine, è $—NH_2$.

Le ammine sono ampiamente diffuse in natura e molte hanno odore pungente, spesso sgradevole. Poiché le proteine sono polimeri organici contenenti azoto, le ammine figurano nei prodotti di decomposizione della materia vivente e, insieme con i composti solforati, sono responsabili del fetore della carne in putrefazione. Il nome comune di due diammine, la putrescina, $NH_2(CH_2)_4NH_2$, e la cadaverina, $NH_2(CH_2)_5NH_2$, parla da solo. Al pari dell'ammoniaca le ammine sono basi deboli (Capitolo 6C), ma gli ioni ammonio quaternari in possesso di almeno un atomo H legato a N sono generalmente acidi.



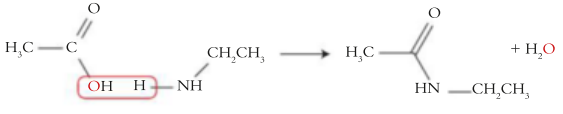
12 Glicina, NH_2CH_2COOH

Zwitter è la parola tedesca per ibrido o ermafrodito, fusione di maschio e femmina.

Un **amminoacido** è un acido carbossilico che contiene nella struttura un amminogruppo e un gruppo carbossilico. L'esempio più semplice è la glicina, NH_2CH_2COOH (**12**). Si noterà che gli amminoacidi ospitano nella loro struttura molecolare, contemporaneamente, un gruppo basico, $—NH_2$, e un gruppo acido, —COOH; in soluzione acquosa a pH prossimo a 7 essi sono presenti in forma di **zwitterioni**, come $^+H_3NCH_2CO_2^-$, nei quali l'amminogruppo è protonato e il carbossile deprotonato. Ogni amminoacido può presentarsi in quattro forme, differenti per il grado di protonazione dei due gruppi funzionali.

Nelle soluzioni molto acide l'alanina si presenta come $^+H_3NCH(CH_3)COOH$, però, aggiungendo una base, si allontana per primo il protone legato a N, lasciandosi dietro $NH_2CH(CH_3)COOH$ (fondamentalmente in forma di zwitterione); successivamente si allontana il protone dall'acido carbossilico e si forma $NH_2CH(CH_3)CO_2^-$. La concentrazione delle varie specie presenti in soluzione può essere calcolata con gli stessi metodi applicati agli acidi poliprotici nel Capitolo 6E. La Figura 11D.5 mostra come varia con il pH la concentrazione delle forme di alanina presenti in soluzione. Si noti come la forma molecolare dell'amminoacido sia praticamente inesistente a qualsiasi pH: la sua concentrazione è stata moltiplicata per 100 milioni per renderla visibile nel grafico.

Gli amminoacidi di gran lunga più importanti sono gli **α**-amminoacidi, che mostrano il gruppo $—NH_2$ legato all'atomo C adiacente al carbossile, come nella glicina. Come gli alcoli, le ammine condensano con gli acidi carbossilici:



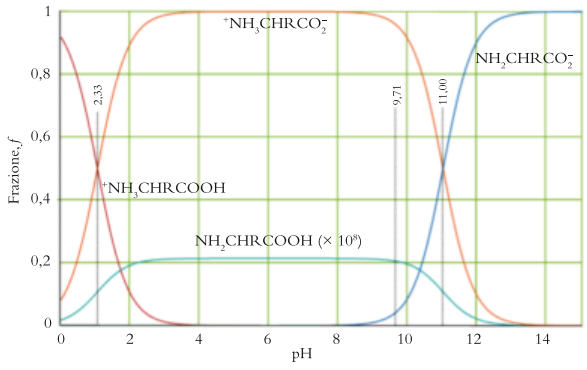


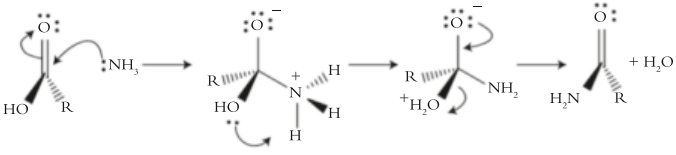
Figura 11D.5 La composizione relativa di un tipico amminoacido, in funzione del pH (in questo caso l'amminoacido è l'alanina, R=CH_3). Le linee tratteggiate riportano i valori di pK degli equilibri tra le forme a diversa protonazione ($^+H_3NCHRCOOH$, $^+H_3NCHRCOO^-$, $H_2NCHRCOO^-$ da sinistra a destra). Si noti come la concentrazione della forma molecolare sia estremamente bassa a qualsiasi valore del pH; per renderla visibile nel grafico è stato necessario moltiplicare tale concentrazione per 10^8. Nelle soluzioni acquose gli amminoacidi sono presenti quasi interamente in forma ionica.

Il prodotto è un'**ammide**. Se il reagente è un'ammina primaria, RNH_2, il prodotto sarà una molecola di formula R—(CO)—NHR. Molte ammidi hanno legami N—H che possono formare legami a idrogeno, di conseguenza le forze intermolecolari tra queste molecole sono forti.

Il meccanismo di formazione delle ammidi offre uno spaccato delle proprietà degli acidi carbossilici e delle ammine. All'inizio ci si potrebbe attendere che l'ammina agisca da base, semplicemente accettando un protone dall'acido carbossilico e, in effetti, ciò avviene; perciò, mescolando i reagenti in assenza di solventi, si forma uno ione di ammonio quaternario. Per esempio,

$$CH_3COOH + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3CO_2^- + CH_3NH_3^+$$

Riscaldando a circa 200 °C, però, si svolge una reazione termodinamicamente più favorevole. Si inverte il trasferimento del protone e l'ammina agisce da nucleofilo, attaccando l'atomo di carbonio del carbossile in una reazione di condensazione:



Autoesame 11D.2A Prevedete quale tra un estere e un'ammina primaria di pari massa molare abbia maggiore probabilità di presentare punto di ebollizione più alto e spiegate il perché.
[*Risposta*: L'ammina; essa può formare legami a idrogeno con il gruppo —NH_2, mentre allo stato puro il gruppo estere non è in grado di farlo]

Autoesame 11D.2B Qual è lo schema di ibridizzazione degli atomi C e N nella formammide, $HCONH_2$?

IN PRATICA... **11D.1 Come denominare i composti semplici in possesso di gruppi funzionali**

Il fondamento concettuale

In generale il nome dei composti contenenti gruppi funzionali obbedisce alle stesse convenzioni e allo stesso sistema di numerazione che vale per gli idrocarburi («In pratica…» 11A.1), con la desinenza modificata per denotare il gruppo funzionale. Anche in questo caso il nome dev'essere conciso ma non ambiguo.

Il procedimento

Nella numerazione il gruppo funzionale ha la priorità sulle catene laterali.

Alcoli

Per definire il nome sistematico si individua l'idrocarburo progenitore e si sostituisce la desinenza *-o* con *-olo*.

La posizione dell'ossidrile si indica numerando gli atomi C della catena principale a partire dall'estremità che assicura per la posizione di —OH il numero più basso. Come sostituente, il gruppo —OH acquista il nome di *idrossi*. Per fare un esempio, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ è il 2-pentanolo o 2-idrossipentano.

Aldeidi e chetoni

Per quanto concerne le aldeidi si riconosce l'idrocarburo progenitore, includendo nel computo degli atomi di carbonio il C di —CHO. Si muta poi la desinenza *-o* in *-ale*. Il gruppo —CHO si può trovare solamente all'estremità della catena carboniosa, e ha la priorità su tutti gli altri gruppi nel numerare gli atomi. Per quanto concerne i chetoni si muta la desinenza *-o* dell'idrocarburo progenitore in *-one*, numerando la catena in modo che il carbonile abbia il numero più basso. Per esempio, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ è il 2-pentanone.

Acidi carbossilici

La prima parte del nome è costituita dalla parola *acido*, poi nel nome dell'idrocarburo progenitore si sostituisce la desinenza *-o* con *-oico*. Nell'individuare l'idrocarburo progenitore occorre comprendere nel computo degli atomi C quello del gruppo —COOH. Per esempio, $CH_3CH_2CH_2COOH$ è l'acido butanoico.

Esteri

La desinenza *-anolo* dell'alcol diviene *-ile*, quella *-oico* dell'acido diviene *-oato*. Per esempio, CH_3COOCH_3 (da met*anolo* e *acido* etan*oico*) sarà met*ile* etan*oato*.

Ammine

Le ammine si denominano sistematicamente specificando i gruppi legati all'atomo di azoto in ordine alfabetico (trascurando i prefissi), seguiti dalla desinenza *-ammina*. Le ammine in possesso di due gruppi ammino si dicono *diammine*. Come sostituente il gruppo $—NH_2$ prende il nome di *ammino-*: quindi $(CH_3CH_2)_2NCH_3$ è la dietilmetilammina e $CH_3CH(NH_2)CH_3$ è il 2-amminopropano.

Alogenuri

Si considera l'alogeno come un sostituente, come nel 2-clorobutano,

$$CH_3CHClCH_2CH_3.$$

L'applicazione delle regole è illustrata nell'Esempio 11D.1.

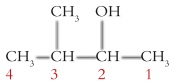
ESEMPIO 11D.1 **La denominazione dei composti contenenti gruppi funzionali**

State lavorando in un'azienda farmaceutica e dovete recuperare alcuni reagenti dal magazzino. I composti sono in ordine alfabetico; dovete quindi determinare i loro nomi dalle formule di struttura riportate nelle procedure sintetiche che state testando. Si denominino i composti seguenti: (a) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$; (b) $CH_3CHClCH_2COCH_3$; (c) $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$.

STRATEGIA Si seguono le regole illustrate nell'inserto «In pratica…» 11D.1.

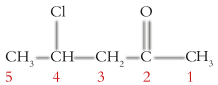
RISOLUZIONE

(a) Si determina il numero degli atomi di carbonio componenti la catena più lunga e si sostituisce la desinenza del nome con *-olo*:



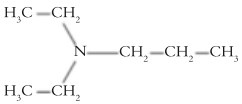
l'alcol è il 3-metil-2-butanolo.

(b) Il composto è nello stesso tempo un chetone e un aloalcano. Si identifica la catena idrocarburica e si numera attribuendo al chetone il numero più basso. La catena ha cinque atomi di carbonio; il gruppo chetonico si trova sul secondo C dall'estremità, l'atomo di Cl sul quarto:



il composto è il 4-cloro-2-pentanone.

Il composto $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$ ha due gruppi etile e un gruppo propile legati all'atomo di azoto. Gli etili riceveranno il prefisso *di-* per indicarne il numero, poi si riporteranno i gruppi in ordine alfabetico:



il composto è la dietilpropilammina.

Autoesame 11D.3A Denominate i composti: (a) $CH_3CH(CH_2CH_2OH)CH_3$; (b) $CH_3CH(CHO)CH_2CH_3$; (c) $(C_6H_5)_3N$.

[*Risposta*: (a) 3-Metil-1-butanolo; (b) 2-metilbutanale; (c) trifenilammina]

Autoesame 11D.3B Denominate i composti: (a) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2NHCH_3$.

Esercizi correlati 11D.5, 11D.6, 11D.11, 11D.12

Le ammine derivano formalmente dall'ammoniaca sostituendone gli atomi di idrogeno con altrettanti gruppi organici. Le ammidi sono il prodotto di condensazione delle ammine con gli acidi carbossilici. Le ammine e molte ammidi possono partecipare a legami a idrogeno.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato che lo studio della chimica organica si semplifica grazie all'identificazione di un piccolo insieme di gruppi funzionali che conferiscono proprietà caratteristiche ai composti in cui compaiono. Sono stati introdotti numerosi gruppi funzionali e avete imparato a denominare i composti che li contengono.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Riconoscere un semplice aloalcano, alcol, etere, fenolo, aldeide, chetone, acido carbossilico, ammina, ammide o estere data la formula di struttura.
- ☐ **2.** Prevedere i prodotti dell'ossidazione di aldeidi e chetoni (Paragrafo 11D.5).
- ☐ **3.** Scrivere la formula di struttura di un estere o un'ammide formati dalla reazione di condensazione di un dato acido carbossilico con un alcol o con un'ammina (Paragrafi 11D.7 e 11D.8).
- ☐ **4.** Prevedere l'influenza del legame a idrogeno sulle proprietà fisiche dei composti organici (Autoesame 11D.2).
- ☐ **5.** Denominare i composti con un semplice gruppo funzionale («In pratica…» 11D.1 ed Esempio 11D.1).

CAPITOLO 11D Esercizi

11D.1 Scrivete la formula generica di ognuno dei seguenti tipi di composto, usando R per indicare un gruppo organico: (a) ammina; (b) alcol; (c) acido carbossilico; (d) aldeide.

11D.2 Scrivete la formula generica di ognuno dei seguenti tipi di composto, usando R per indicare un gruppo organico: (a) etere; (b) chetone; (c) estere; (d) ammide.

11D.3 Identificate ciascun tipo di composto: (a) R—O—R; (b) R—CO—R; (c) R—NH_2; (d) R—COOR.

11D.4 Identificate ciascun tipo di composto: (a) R—CHO; (b) R—COOH; (c) R—CONHR; (d) R—OH.

11D.5 Denominate i composti seguenti:
(a) $CH_3CHClCH_3$;
(b) $CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2CHClCH_3$;
(c) CH_3CI_3; (d) CH_2Cl_2.

11D.6 Denominate i composti seguenti:
(a) $CH_3CCl_2CH_3$;
(b) $CH_2CHCH_2CH_2Br$;
(c) $CH_3CCCH_2CH_2(OH)CH_3$;
(d) $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$

11D.7 Scrivete la formula dei composti seguenti e dite se si tratta di alcol primario, secondario o terziario oppure di fenolo: (a) 1-cloro-2-idrossibenzene; (b) 2-metil-3-pentanolo; (c) 2,4-dimetil-1-esanolo; (d) 2-metil-2-butanolo.

11D.8 Scrivete la formula dei composti seguenti e dite se si tratta di alcol primario, secondario o terziario oppure di fenolo: (a) 1-esanolo; (b) 1-fenil-1-etanolo; (c) 2,4-dimetilfenolo; (d) 3-etil-2,2-dimetil-3-pentanolo.

11D.9 Scrivete la formula di (a) etil propil etere; (b) etil butil etere; (c) dipropil etere.

11D.10 Scrivete la formula di (a) metil ciclopropil etere; (b) dibutil etere; (c) etil pentil etere.

11D.11 Denominate i seguenti composti:
(a) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$;
(b) $C_6H_5OCH_3$;
(c) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

11D.12 Denominate i seguenti composti:
(a) $CH_3(CH_2)_3CH_2OCH_3$;
(b) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$;
(c) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$.

11D.13 Identificate ognuno dei composti che seguono come aldeide o chetone e indicatene il nome sistematico:
(a) CH_3CHO; (b) CH_3COCH_3; (c) $(CH_3CH_2)_2CO$.

11D.14 Identificate ognuno dei composti che seguono come aldeide o chetone e indicatene il nome sistematico:
(a) $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$;
(b)



(c) $(CH_3CH_2)_2CHCH_2COCH_2CH_3$

11D.15 Scrivete la formula di struttura di (a) butanale; (b) 3-esanone; (c) 2-eptanone.

11D.16 Scrivete la formula di struttura di (a) 2-etil-2-metilpentanale; (b) 3,5-diidrossi-4-ottanone; (c) 4,5-dimetil-3-esanone.

11D.17 Indicate il nome sistematico di:
(a) CH_3COOH;
(b) $CH_3CH_2CH_2COOH$;
(c) $CH_2(NH_2)COOH$.

11D.18 Indicate il nome sistematico di:
(a) $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$;
(b) CH_2ClCH_2COOH; (c) $CH_3(CH_2)_7COOH$.

11D.19 Disegnate la struttura di: (a) acido benzoico, C_6H_3COOH; (b) acido 2-cloro-3-metilpentanoico; (c) acido esanoico; (d) acido propenoico.

11D.20 Disegnate la struttura di: (a) acido 2-metilpropanoico; (b) acido 2,2-diclorobutanoico; (c) acido 2,2,2-trifluoroetanoico; (d) acido 4,4-dimetilpentanoico.

11D.21 Indicate il nome sistematico delle seguenti ammine: (a) CH_3NH_2; (b) $(CH_3CH_2)_2NH$; (c) *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$.

11D.22 Indicate il nome sistematico delle seguenti ammine:
(a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$;
(b) $(CH_3CH_2)_4N^+$;
(c) *p*-$ClC_6H_4NH_2$.

11D.23 Scrivete la formula di struttura delle ammine indicate: (a) *o*-metilfenilammina; (b) trietilammina; (c) ione tetrametilammonio.

11D.24 Scrivete la formula di struttura delle ammine indicate: (a) metilpropilammina; (b) dimetilammina; (c) *m*-metilfenilammina.

11D.25 Quali delle molecole o degli ioni seguenti possono fungere da nucleofili nella reazione di sostituzione nucleofila?
(a) NH_3; (b) CO_2; (c) Br^-; (d) SiH_4.

11D.26 Quali delle molecole o degli ioni seguenti possono fungere da nucleofili nella reazione di sostituzione nucleofila? (a) OH^-; (b) NH_4^+; (c) NH_2^-; (d) H_2O.

11D.27 Suggerite un alcol che si possa usare per preparare i seguenti composti e indicate come eseguire la reazione: (a) etanale; (b) 2-ottanone; (c) 5-metilottanale.

11D.28 Suggerite un alcol che si possa usare per preparare i seguenti composti e indicate come eseguire la reazione: (a) propanale; (b) 2-pentanone; (c) 5-etil-3-nonanone.

11D.29 Disegnate la struttura del prodotto principale di ognuna delle condensazioni seguenti: (a) acido butanoico e 2-propanolo; (b) acido etanoico e 1-pentanolo; (c) acido esanoico e metiletilammina; (d) acido etanoico e propilammina.

11D.30 Disegnate la struttura del prodotto principale di ognuna delle condensazioni seguenti: (a) acido propanoico e 2-metilpropanolo; (b) acido etanoico e cicloesanolo; (c) acido butanoico e dimetilammina; (d) acido 2-metilpentanoico ed etilammina.

11D.31 Classificate ciascuna delle seguenti reazioni come reazione di addizione, sostituzione nucleofila, sostituzione elettrofila o condensazione: (a) la reazione tra l'1-butene e il cloro in assenza di luce; (b) la polimerizzazione dell'amminoacido glicina; (c) l'idrogenazione dell'1-butino; (d) la polimerizzazione dello stirene, $CH_2CHC_6H_5$; (e) la reazione della metilammina con l'acido butanoico (vedi Capitolo 11E).

11D.32 Classificate ciascuna delle seguenti reazioni come reazione di addizione, sostituzione nucleofila, sostituzione elettrofila o condensazione: (a) la reazione dell'acido tereftalico con l'1,2-etandiolo; (b) la reazione del 3-cloroesano con idrossido di sodio concentrato; (c) la reazione dell'acqua con il 2-iodio-2-metilpropano; (d) la reazione dell'acido propanoico con l'etanolo; (e) la reazione del toluene con bromo in presenza di $FeBr_3$.

11D.33 Quali saggi chimici, con indicatori acido-base, agenti ossidanti o altro, utilizzereste per distingue tra loro i seguenti composti: propanale, 2-propanone e acido etanoico?

11D.34 Quali saggi chimici, con indicatori acido-base, solubilità in acqua o altro, utilizzereste per distinguere tra loro i seguenti composti: 1-propanolo, pentano e acido etanoico?

11D.35 Disponete gli acidi seguenti in ordine di forza crescente: $ClCH_2COOH$, Cl_3CCOOH, CH_3COOH e CH_3CH_2COOH. Motivate la risposta.

11D.36 Ordinate metilammina, dimetilammina e dietilammina in ordine crescente di basicità. Giustificate le scelte in base alla struttura molecolare.

CAPITOLO **11E**

Polimeri e macromolecole biologiche

In che modo i diversi atomi modificano le proprietà dei composti organici?

Quali sono le caratteristiche delle molecole organiche molto grandi?

Capitolo 11D I gruppi funzionali comuni → **Capitolo 11E** Polimeri e macromolecole biologiche

Le catene carboniose possono raggiungere lunghezze enormi nei composti organici dando origine alle **macromolecole**, che contengono centinaia, e in alcuni casi, migliaia di atomi. I **polimeri**, come il polipropilene o il politetrafluoroetilene (venduto come Teflon), sono composti macromolecolari costituiti da catene o reticoli di piccole unità ripetute. Sebbene i polimeri siano grandi e complessi le loro proprietà possono essere capite una volta noti i gruppi funzionali che contengono.

I polimeri si fabbricano con due tipi fondamentali di reazioni: *reazioni di addizione* e *reazioni di condensazione.* La scelta dipende dai gruppi funzionali presenti nelle molecole di partenza. La maggior parte delle materie prime per la produzione dei polimeri deriva dal petrolio, ma alcuni polimeri sono ottenuti da prodotti agricoli come il mais e la soia. Le macromolecole biologiche includono le proteine, che agiscono come enzimi o contribuiscono alla struttura degli organismi, nonché i carboidrati e le molecole, come DNA e RNA, che controllano l'eredità dei caratteri genetici.

Perché dobbiamo conoscere queste cose? Lo sviluppo dei materiali polimerici ha cambiato la società. La conoscenza delle loro strutture e proprietà vi permetteranno di capire il loro ruolo nel mondo moderno. Inoltre gli organismi biologici funzionano grazie a molecole analoghe e la biologia non può essere compresa a livello molecolare senza conoscere la loro struttura e le loro reazioni.

Che cosa dobbiamo già sapere? Questo capitolo si basa sull'introduzione ai gruppi funzionali del Capitolo 11D, sulle forze molecolari (Capitolo 3F), sui meccanismi di reazione (Capitolo 7C) e sugli isomeri (Capitolo 11A).

11E.1 La polimerizzazione per addizione

Gli alcheni possono reagire con sé stessi formando lunghe catene, tramite il processo detto **polimerizzazione per addizione**. Per esempio, la molecola dell'etene può dar vita a un legame con un'altra molecola di etene; al prodotto si può addizionare una terza molecola di etene e così via, fino a costituire una lunga catena idrocarburica. L'alchene originale, nella fattispecie l'etene, è una molecola di piccole dimensioni che chiamiamo **monomero**, e ogni monomero diviene una **unità iterativa**, la struttura che si ripete indefinitamente generando la catena polimerica. Il prodotto, cioè la catena delle unità iterative congiunte in via covalente, è appunto il polimero. Il più semplice polimero di addizione è il polietilene, $—(CH_2CH_2)_n—$, che si fabbrica polimerizzando l'etene, per cui consta di lunghe catene di migliaia di unità iterative $—CH_2CH_2—$.

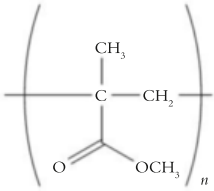
L'industria delle materie plastiche ha realizzato polimeri derivanti da un certo numero di monomeri aventi la formula $CHX{=}CH_2$, dove X è un singolo atomo (come il Cl del cloruro di vinile, $CHCl{=}CH_2$) oppure un gruppo di atomi (come CH_3 nel propene). Questi eteni sostituiti servono a realizzare polimeri di formula $—(CHXCH_2)_n—$, tra i quali il cloruro di polivinile (o polivinilcloruro, PVC), $—(CHClCH_2)_n—$, e il polipropilene, $—(CH(CH_3)CH_2)_n—$ (Tabella 11E.1). Tali materiali differiscono per aspetto, rigidità, trasparenza e resistenza all'usura.

Un procedimento di sintesi ampiamente adottato è la **polimerizzazione radicalica**, che consiste in una reazione a catena radicalica (Capitolo 7C). Un processo tipico vede la compressione del monomero (poniamo l'etene) a circa 1000 atm e il riscaldamento a 100 °C in presenza di piccole quantità di un perossido organico (un composto di formula R—O—O—R, dove R è un gruppo organico). La reazione ha inizio con la dissociazione del legame O—O, e la conseguente formazione di due radicali:

$$R—O—O—R \longrightarrow R—O\cdot + \cdot O—R$$

Tabella 11E.1

Polimeri di addizione comuni

Nome del monomero	Formula	Formula del polimero	Nome comune
Etene*	$CH_2{=}CH_2$	$-(CH_2{-}CH_2)_n-$	polietilene
Cloruro di vinile	$CHCl{=}CH_2$	$-(CHCl{-}CH_2)_n-$	polivinilcloruro
Stirene	$CH(C_6H_5){=}CH_2$	$-(CH(C_6H_5){-}CH_2)_n-$	polistirene
Acrilonitrile	$CH(CN){=}CH_2$	$-(CH(CN){-}CH_2)_n-$	Orlon, Acrilan
Propene*	$CH(CH_3){=}CH_2$	$-(CH(CH_3){-}CH_2)_n-$	polipropilene
Metacrilato di metile	$CH_3OOCC(CH_3){=}CH_2$		Plexiglas, Lucite
Tetrafluoroetene*	$CF_2{=}CF_2$	$-(CF_2{-}CF_2)_n-$	Teflon, PTFE†

* Nella denominazione comune di questi composti la desinenza *-ene* è sostituita da *-ilene,* da cui il nome dei polimeri corrispondenti.
† PTFE, politetrafluoroetilene.

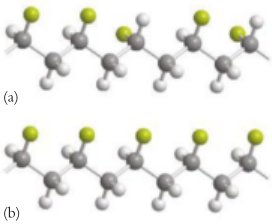
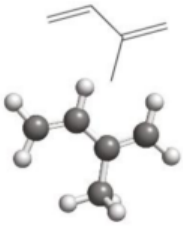
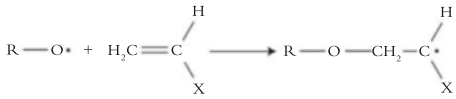


Figura 11E.1 (a) Un polimero con distribuzione casuale dei sostituenti sui due lati della catena. (b) Un polimero stereoregolare ottenuto con il catalizzatore di Ziegler-Natta. In questo caso i sostituenti giacciono tutti sullo stesso lato della catena.

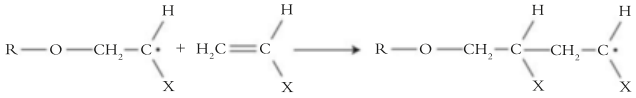


1 Isoprene

Una volta iniziata, la reazione a catena può propagarsi grazie all'attacco dei radicali alle molecole del monomero $CHX{=}CH_2$ (con X = H per l'etene), che dà origine a un nuovo radicale altamente reattivo:



Questo radicale attacca a sua volta una seconda molecola di monomero e la catena si allunga:



La reazione procede fino a quando non sia stato consumato tutto il monomero o fino a quando due catene radicaliche non si siano congiunte a costituire un'unica specie non radicalica. Il prodotto è costituito da molecole contenenti un gran numero di unità iterative. Il polietilene (con X = H), per esempio, è costituito da lunghe catene aventi la formula $-(CH_2CH_2)_n-$, in cui *n* può valere parecchie migliaia. Molte molecole di polimeri di addizione hanno anche numerose ramificazioni che sono generate come nuove catene germinanti in punti intermedi della catena principale.

I polimeri forti e tenaci hanno catene capaci di impacchettarsi bene. Un inconveniente con il quale si scontrarono i primi tentativi di fabbricare il polipropilene era dato dalla orientazione dei gruppi H e CH_3, che si alternavano a caso su successivi atomi C, impedendo alle catene di impacchettarsi efficientemente. Il materiale risultante era amorfo, colloso e pressoché inutile. Ora, invece, si riesce a controllare la stereochimica delle catene con l'impiego dei **catalizzatori di Ziegler-Natta**, costituiti dai composti tetracloruro di titanio, $TiCl_4$, e trietilalluminio, $(CH_3CH_2)_3Al$. Un polimero che mostra la stessa orientazione relativa delle unità o delle coppie di unità iterative si definisce **stereoregolare**; la stereoregolarità deriva dal modo di accrescersi delle catene sul catalizzatore (Figura 11E.1). Le catene dei polimeri stereoregolari prodotti con i catalizzatori di Ziegler-Natta si impacchettano bene e formano materiali densi e altamente cristallini (Figura 11E.2).

La gomma è un polimero dell'isoprene (**1**). Quella naturale si ricava dalla corteccia dell'albero della gomma sotto forma di liquido lattiginoso bianco, det-

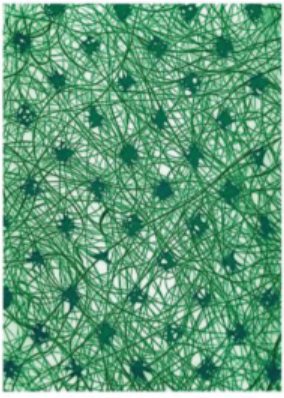


Figura 11E.2
I tappetini di polipropilene devono la loro forza alla regolarità della struttura delle sue catene. Le macchie scure sono regioni in cui le fibre sono state fuse assieme a caldo.(SPL/Science Source.)



Figura 11E.3
La raccolta del lattice da un albero della gomma in Malesia, una delle principali nazioni produttrici di lattice. (© Imagestate Media Partners Limited-Impact Photos/Alamy.)

to *lattice* (Figura 11E.3) ed è costituita da una sospensione di particelle di gomma in acqua. La gomma in quanto tale è un solido bianco soffice, che diviene ancora più soffice a caldo. È utile per le gomme da cancellare e una volta era usata come antiscivolo per le suole delle scarpe.

Pur sapendo che si trattava di un polimero dell'isoprene, i chimici furono a lungo incapaci di sintetizzare la gomma. Gli enzimi dell'albero della gomma producono un polimero stereoregolare nel quale i collegamenti tra monomeri rispettano tutti l'assetto *cis* (Figura 11E.4); la polimerizzazione radicalica diretta, invece, dà luogo a una miscela di legami *cis* e *trans*, e il prodotto è colloso e inutilizzabile. Il polimero stereoregolare fu ottenuto con il catalizzatore di Ziegler-Natta, e oggi si è in grado di produrre il *cis*-poliisoprene quasi puro. Il *trans*-poliisoprene, che vede i collegamenti tutti *trans*, è il materiale naturale duro detto *guttaperca*, un tempo usato nelle palline da golf e ancora utilizzato per otturare i canali delle radici dentarie.

Gli alcheni subiscono la polimerizzazione per addizione. Usando un catalizzatore di Ziegler-Natta il polimero è stereoregolare e manifesta alta densità.

O Il nome «guttaperca» viene dalle parole malesi per «linfa della perca», dove la perca è l'albero da cui è ottenuta.

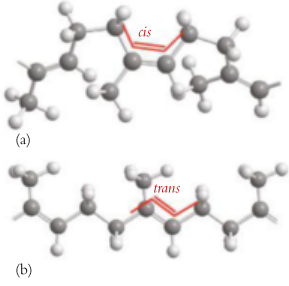
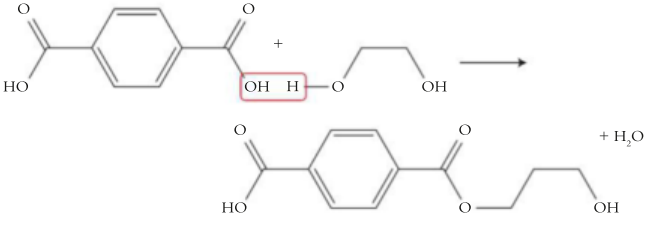


Figura 11E.4 (a) Nella gomma naturale le unità isopreniche sono polimerizzate in modo da risultare tutte *cis*. (b) Il materiale più duro, la guttaperca, è un polimero tutto *trans*.

11E.2 La polimerizzazione per condensazione

Nei **polimeri di condensazione** i monomeri sono stati collegati da reazioni di condensazione, come quelle che danno origine a esteri e ad ammidi. I polimeri ottenuti congiungendo monomeri dotati di gruppi acidi carbossilici con quelli contenenti gruppi alcolici sono detti **poliesteri**. Polimeri di questo genere sono adoperati diffusamente per produrre le fibre artificiali. Un poliestere tipico è il Dacron, o Terilene, prodotto esterificando l'acido tereftalico con il glicole etilenico (1,2-etandiolo, $HOCH_2CH_2OH$): il nome tecnico è polietilene tereftalato, o PETE. La prima condensazione è



Un'ulteriore molecola di glicole etilenico può condensarsi con il carbossile all'estremità del prodotto, e un'altra molecola di acido tereftalico può condensarsi

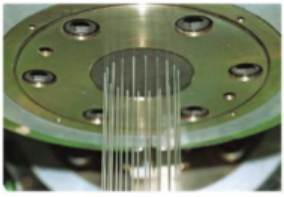


Figura 11E.5 Le fibre sintetiche sono fabbricate estrudendo il polimero liquido attraverso i forellini di una versione industriale della filiera del ragno. (Per gentile concessione di Sunline Co. Ltd.)

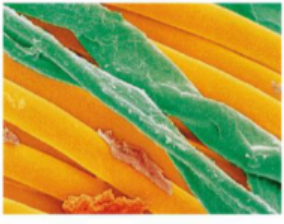
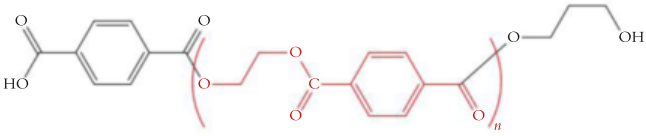


Figura 11E.6 La micrografia elettronica a scansione del poliestere Dacron e delle fibre di cotone presenti in un tessuto misto per camicie. Si confrontino i cilindri lisci del poliestere (in arancione) con la superficie irregolare del cotone (in verde). Le fibre lisce di poliestere resistono alle pieghe, mentre quelle irregolari del cotone danno luogo a un tessuto più confortevole e assorbente. (Andrew Syred/Science Photo Library/Science Source).



con l'ossidrile terminale all'altra estremità. In definitiva il polimero si accresce ai due estremi, divenendo



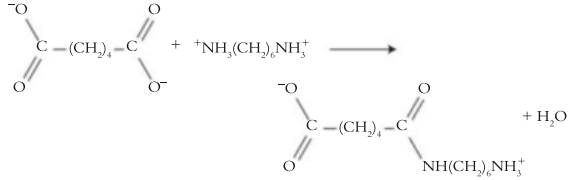
Nella polimerizzazione radicalica per addizione a carico degli alcheni possono proiettarsi catene laterali partendo dalla catena principale, mentre nella polimerizzazione per condensazione l'accrescimento interessa solamente i gruppi funzionali, perciò la ramificazione è molto meno probabile. La conseguenza è che le molecole di poliestere forniscono buone fibre, perché le catene non ramificate possono essere indotte a disporsi fianco a fianco stirando il prodotto a caldo e costringendolo a passare per una filiera (**Figura 11E.5**). Le fibre prodotte possono poi essere filate (**Figura 11E.6**). I poliesteri possono anche essere modellati per trarne impianti chirurgici, come, per esempio, valvole cardiache artificiali, oppure tirati in pellicole sottili per packaging e nastri adesivi.

La polimerizzazione per condensazione delle ammine con gli acidi carbossilici fornisce **poliammidi**, sostanze più comunemente note come *nylon*. Una poliammide comune è il nylon-66, polimero dell'1,6-diamminoesano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e dell'acido adipico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. Il 66 (che si legge sei-sei) indica il numero degli atomi di carbonio nei due monomeri.

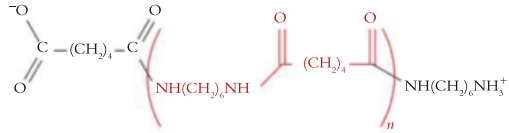
Ai fini della polimerizzazione per condensazione è necessaria la presenza di due gruppi funzionali su ciascun monomero, e i reagenti vanno uniti in quantità stechiometrica. Nella produzione delle poliammidi le materie prime formano dapprima il «sale di nylon» per trasferimento di protoni:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow {}^{-}O_2C(CH_2)_4CO_2^{-} + {}^{+}H_3N(CH_2)_6NH_3^{+}$$

A questo punto è possibile allontanare l'acido o l'ammina in eccesso; poi, riscaldando il sale di nylon, ha inizio la condensazione, come quando si preparano le ammidi semplici. Il primo passo è



L'ammide si accresce a tutte e due le estremità per ulteriore condensazione (**Figura 11E.7**), e il prodotto finale risulta

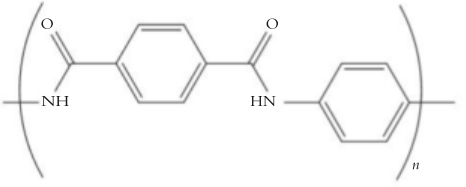


Le lunghe catene poliammidiche (nylon) possono essere ridotte in fibre (come quelle dei poliesteri) oppure modellate altrimenti. Il legame a idrogeno N—H···O═C che si instaura tra catene adiacenti rende conto in buona parte della forza delle fibre di nylon (**Figura 11E.8**).

Figura 11E.7 Una fibra di nylon piuttosto grezza può essere preparata sciogliendo il sale di un'ammina nell'acqua, e l'acido in uno strato di esano che galleggia sull'acqua. Il polimero si forma all'interfaccia tra i due strati, e lo si può lentamente estrarre sotto forma di un lungo filo. (©1986 Chip Clark-Fundamental Photographs.)
VideoLab 11E.7

ESEMPIO 11E.1 **La determinazione della formula di polimeri e monomeri**

Riconoscere il monomero in un polimero è importante per comprendere come il polimero viene preparato. Supponete di star studiando le proprietà di vari materiali polimerici e di voler mettere in relazione le loro proprietà con quelle degli elementi costituenti usati nella loro sintesi. Si scriva la formula (a) dei monomeri del Kevlar, una fibra molto resistente usata per fabbricare i giubbotti antiproiettile:

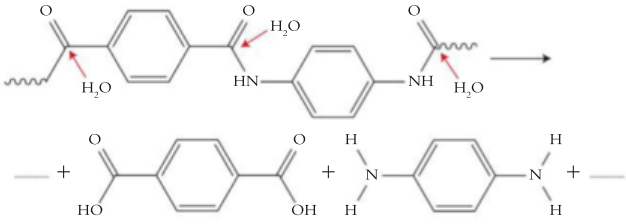


(b) di due unità iterative del polimero che si forma aggiungendo perossidi a $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ a temperatura e pressione elevate.

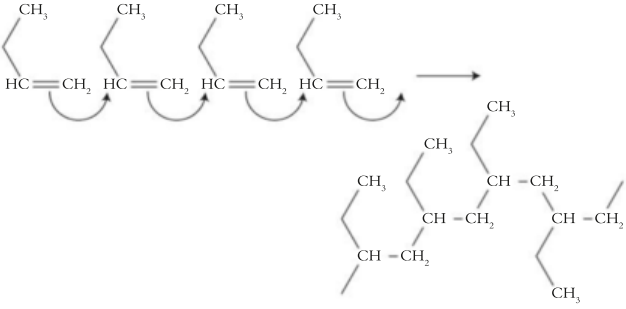
STRATEGIA (a) Si osservi l'ossatura del polimero, la lunga catena alla quale si legano gli altri gruppi. Se gli atomi sono tutti di carbonio, il composto è un polimero di addizione. Se nell'ossatura sono presenti gruppi estere, il polimero è un poliestere, i cui monomeri originari sono un acido e un alcol. Se l'ossatura contiene gruppi ammidici, il polimero è una poliammide e i monomeri sono un acido e un'ammina. (b) Se il monomero è un alchene o un alchino, allora i monomeri si addizioneranno l'uno all'altro; un legame π sarà sostituito da nuovi legami σ tra i monomeri. Se questi sono un acido e un alcol o un'ammina, si forma un polimero di condensazione con perdita di una molecola d'acqua.

RISOLUZIONE

(a) Nell'ossatura figurano gruppi ammidici, quindi il polimero è una poliammide. I gruppi ammidici si proiettano in verso opposto, quindi sussistono due distinti monomeri, uno dotato di due gruppi acidi, l'altro di due amminogruppi. Si scinde ciascun gruppo ammidico e si addiziona una molecola di acqua a ciascun legame ammidico:



(b) Il monomero è un alchene, quindi fornirà un polimero di addizione. Si sostituisce ciascun legame π con uno σ diretto verso il monomero contiguo:



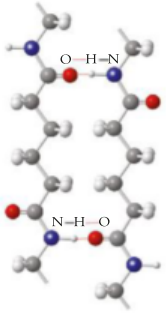
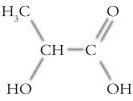
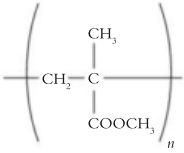


Figura 11E.8 La resistenza delle fibre di nylon testimonia la forza dei legami a idrogeno tra le catene poliammidiche adiacenti.

Animazione 11E.8



2 Acido lattico, $CH_3CH(OH)COOH$



3 Poli(metil metacrilato)

Autoesame 11E.1A (a) Scrivete la formula del monomero che costituisce il polimero commercializzato con il nome di Teflon, $—(CF_2CF_2)_n—$. (b) Il polimero dell'acido lattico (**2**) è un polimero rinnovabile prodotto da risorse rinnovabili. Viene utilizzato per le suture chirurgiche destinate a dissolversi nell'organismo. Scrivete la formula dell'unità iterativa del polimero.

[*Risposta*: (a) $CF_2{=}CF_2$; (b) $(OCH(CH_3)CO)_n$]

Autoesame 11E.1B Scrivete la formula (a) del monomero del poli(metilmetacrilato), utilizzato per fabbricare lenti a contatto (**3**) e (b) quella di due unità iterative della polialanina, polimero dell'amminoacido alanina, $CH_3CH(NH_2)COOH$.

Esercizi correlati 11E.1-11E.4

La maggior parte dei polimeri di condensazione è ottenuta per reazione di un acido carbossilico con un alcol a formare un poliestere, o con un'ammina a formare una poliammide.

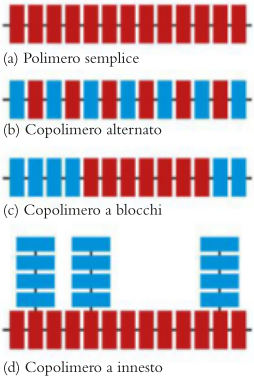


Figura 11E.9 Classificazione dei copolimeri. (a) Un semplice polimero costituito da un unico monomero rappresentato da rettangoli in rosso. (b) Un copolimero alternato di due monomeri, rappresentati rispettivamente in rosso e in blu. (c) Un copolimero a blocchi. (d) Un copolimero a innesto.

11E.3 I copolimeri e i materiali compositi

I **copolimeri** sono polimeri costituiti da uno o più tipi di unità iterative (Figura 11E.9). Ne è un esempio il nylon-66, nel quale si ripetono unità di 1,6-diamminoesano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e di acido adipico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. Queste formano un **copolimero alternato**, nel quale si alternano appunto i monomeri acido e ammina.

Nei **copolimeri a blocchi** a un lungo segmento costituito da un solo monomero fa seguito un segmento costituito da un altro monomero. Li esemplifica il copolimero a blocchi derivante da stirene e butadiene. Il polistirene puro è un materiale fragile e trasparente che si rompe con facilità; il polibutadiene è una gomma sintetica assai resiliente ma tenera. Il copolimero a blocchi dei due monomeri è un *polimero altamente resistente all'urto*, una plastica durevole, forte e tuttavia trasparente. Una diversa formulazione dei due polimeri dà origine alla *gomma stirene-butadiene* (SBR), utilizzata principalmente per le coperture di pneumatici e per le scarpette da corsa, ma anche per la gomma da masticare.

Nei **copolimeri random** i monomeri sono legati senza obbedire ad alcun ordine particolare. Nei **copolimeri a innesto** si succedono lunghe catene di un solo monomero inframmezzate da catene più brevi dell'altro monomero collegate come gruppi laterali. Per esempio, il polimero che serve a fabbricare le lenti a contatto rigide è un idrocarburo apolare idrorepellente. Il polimero adoperato per fabbricare le lenti a contatto morbide è un copolimero a innesto con un'ossatura di monomeri apolari, ma con gruppi laterali di un diverso monomero capace di assorbire l'acqua.Viene assorbita una tale quantità di acqua che il 50% del volume della lente è proprio acqua, il che rende la lente stessa flessibile, morbida e più confortevole della lente a contatto rigida.

Un **materiale composito** è costituito da due o più sostanze combinate in un materiale eterogeneo che conservano le loro caratteristiche individuali. Le conchiglie sono compositi naturali che devono la loro resistenza a una matrice organica e la loro durezza a cristalli di calcio incorporati nella matrice (Figura 11E.10). Alcuni compositi leggeri, come i compositi alla grafite usati nelle racchette da tennis nei quali le fibre di grafite sono incorporate in una matrice polimerica, possono avere un rapporto di resistenza meccanica su densità tre volte superiore a quella dell'acciaio (Figura 11E.11). Un materiale composito contenente scaglie ceramiche in un polimero a base di acido lattico viene utilizzato per riparare le fratture ossee. Il materiale viene iniettato nella frattura sotto forma di una pasta, che si trasforma a temperatura corporea in un'impalcatura che agisce come tessuto osseo promuovendo la guarigione mentre intorno si formano nuove cellule ossee.

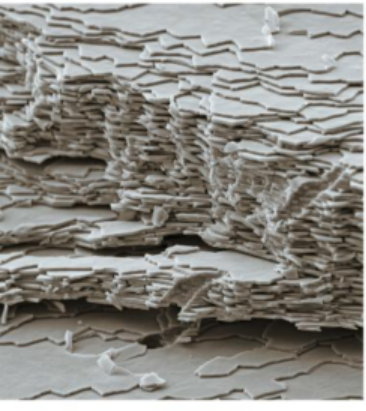


Figura 11E.10 Una micrografia della sezione della madreperla che ricopre la conchiglia di un mollusco. Il materiale composito che costituisce la madreperla è composto da cristalli planari di carbonato di calcio incorporati in una matrice organica resistente e flessibile che resiste alla rottura. (Eye of Science/Science Source.)

Autoesame 11E.2A Con l'ausilio della Figura 11E.9 identificate il tipo di polimero formato dai monomeri A e B: —AAAABBBBB—.

[*Risposta*: Copolimero a blocchi]

Autoesame 11E.2B Identificate il tipo di polimero formato dai monomeri A e B: —ABABABAB—.

I copolimeri e i materiali compositi combinano i vantaggi di più di uno dei loro componenti.

11E.4 Le proprietà fisiche dei polimeri

Un polimero può essere progettato per manifestare proprietà ottimali in specifiche applicazioni. La prima proprietà su cui si interviene è la lunghezza della catena. Costituiti come sono da molecole di lunghezza diversa, i polimeri sintetici non hanno massa molare definita. Si può solamente parlare di massa molare *media* e di lunghezza *media* della catena. A causa della variabilità nella lunghezza della catena essi non manifestano punto di fusione definito, bensì si ammorbidiscono gradualmente con l'aumentare della temperatura. La viscosità di un polimero, la sua attitudine a fluire allo stato fuso (Capitolo 3G), dipende dalla lunghezza della catena: quanto più essa è lunga tanto più può aggrovigliarsi, rallentando il flusso.

La resistenza meccanica dei polimeri aumenta con l'aumentare dell'intensità delle loro interazioni tra una catena e l'altra, per cui, quanto più lunga è la catena, tanto maggiore è la resistenza del polimero. A parità di lunghezza delle catene, da forze intermolecolari più intense scaturisce una maggiore resistenza meccanica. La natura dei gruppi funzionali attaccati alla catena principale, o che fanno parte di essa, influisce sulle forze intermolecolari e contribuisce alla resistenza meccanica del polimero. Per esempio, il nylon è una poliammide, e i suoi gruppi —NH e —CO possono prender parte a legami a idrogeno; di conseguenza il nylon costituisce un polimero resistente.

Il nylon è anche *igroscopico* (assorbe acqua), perché le molecole d'acqua sono attratte dai gruppi polari del polimero. Al contrario, il polietilene è un idrocarburo che contiene esclusivamente legami idrofobi C—C e C—H e di conseguenza, mentre il polietilene repelle l'acqua, quest'ultima può penetrare nel sottile tessuto di nylon dove le sue molecole migrano tra le catene polimeriche formando e scindendo legami a idrogeno.

Gli impacchettamenti delle catene che rendono massimo il contatto intermolecolare esaltano le forze intermolecolari e si risolvono in una maggiore resistenza e anche in una superiore densità. Le lunghe catene non ramificate possono allinearsi una accanto all'altra come gli spaghetti crudi, formando regioni cristalline che garantiscono la massima interazione tra le catene e, quindi, originano materiali robusti e densi. Le catene ramificate non riescono a combaciare altrettanto strettamente e danno vita a materiali più deboli e meno densi (**Figura 11E.12**). Giubbotti antiproiettile morbidi e leggeri sono stati realizzati con lunghe catene di polietilene che, strettamente allineate nella stessa direzione, danno origine a forze intermolecolari elevatissime. Simili indumenti sono 15 volte più forti dell'acciaio pur presentando una densità bassa al punto da galleggiare sull'acqua. Sono anche soffici e flessibili, ciò li rende confortevoli da indossare (**Figura 11E.13**).



Figura 11E.11 Il telaio di questa macchina elettrica è costituito da materiali compositi che sono più resistenti dell'acciaio, ma più leggeri. Questo ne migliora le performance. (© Drive Images/Alamy.)

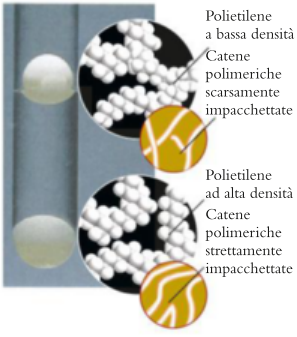
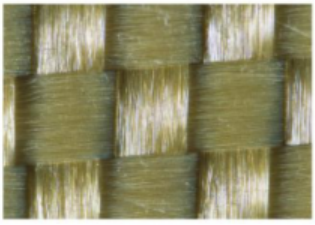


Figura 11E.12 I due campioni di polietilene della provetta sono stati prodotti mediante processi differenti. Quello galleggiante (densità bassa) è stato ottenuto tramite polimerizzazione ad alta pressione che produce catene con molte ramificazioni; quello sul fondo (densità alta) è stato ottenuto con l'ausilio di uno speciale catalizzatore che produce catene con poche ramificazioni, il che ne permette un migliore impacchettamento. Come si vede nell'inserto, il secondo ha densità più elevata perché le catene polimeriche si impacchettano meglio. (W. H. Freeman; fotografia di Ken Karp.)



(a)



(b)

Figura 11E.13 (a) Giubbotti antiproiettile di polietilene ad alta densità proteggono il personale di polizia senza inibire i movimenti poiché il polimero è soffice e flessibile. (b) Le fibre di Kevlar hanno un carico di rottura molto alto e possono essere tessute in fibre per l'utilizzo nei giubbotti antiproiettile. (Foto (a) Tom Vickers/Splash/Newscom; Foto (b) Sinclair Stammers Science Source.)

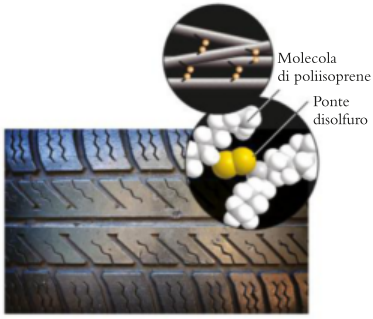


Figura 11E.14 I cilindretti in grigio nell'inserto piccolo rappresentano le molecole di poliisoprene, mentre i filamenti in giallo rappresentano i ponti disolfuro (—S—S—) introdotti con la vulcanizzazione della gomma o con il riscaldamento in presenza di zolfo. I legami trasversali aumentano la resilienza della gomma e la rendono più utile di quella naturale. Gli pneumatici sono fatti di gomma vulcanizzata contenente un certo numero di additivi, tra i quali carbone. (© adam korzeniewski/Alamy.) Animazione 11E.14

L'**elasticità** di un polimero consiste nella sua attitudine a riacquistare la forma originale dopo essere stato stirato. La gomma naturale gode di bassa elasticità e il riscaldamento la ammorbidisce facilmente, tuttavia la «vulcanizzazione» ne accresce l'elasticità. Il processo consiste nel riscaldamento con zolfo, il quale genera legami trasversali tra le catene di poliisoprene dando luogo a una trama tridimensionale di atomi (Figura 11E.14). Essendo le catene collegate, la gomma vulcanizzata non si ammorbidisce come quella naturale per effetto del riscaldamento e, sottoposta a stiramento, resiste molto meglio alla deformazione, perché i legami trasversali provvedono a ripristinarne la forma. I materiali che riacquistano la forma originale dopo essere stati sottoposti a trazione sono detti **elastomeri**. I collegamenti trasversali eccessivi possono dar luogo a trame rigide che non si lasciano stirare. Per esempio, le concentrazioni di zolfo elevate determinano la formazione di numerosi collegamenti trasversali e danno origine a un materiale duro detto *ebanite*, usato per le penne stilografiche e le palle da bowling.

I materiali plastici si distinguono per il comportamento che esibiscono quando esposti al calore. Un **polimero termoplastico** torna ad ammorbidirsi per effetto del calore dopo essere stato fuso; un **polimero termoindurente**, invece, acquista una forma permanente nello stampo e non si ammorbidisce più per effetto del calore. Molti materiali termoplastici, come il polietilene e il polietilene tereftalato (Tabella 11E.2), sono costituiti da polimeri di addizione che si prestano a essere riciclati mediante fusione e rilavorazione. Le materie plastiche

Tabella 11E.2
Codici di riciclaggio

Codice di riciclaggio	Polimero	Codice di riciclaggio	Polimero
1 01 PET	PET o PETE polietilene tereftalato	5 05 PP	PP polipropilene
2 02 PE-HD	PE-HD o HDPE polietilene ad alta densità	6 06 PS	PS polistirene
3 03 PVC	PVC o P polivinilcloruro	7 07 O	O oppure OTHER altri
4 04 PE-LD	PE-LD o LDPE polietilene a bassa densità		

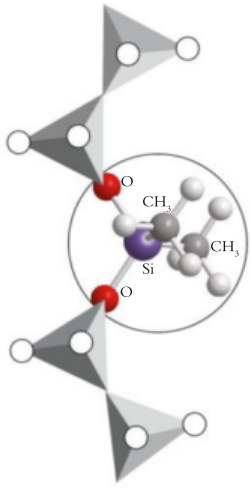


Figura 11E.15 Una tipica struttura di silicone. I gruppi idrocarburici conferiscono alla sostanza idrorepellenza. Si noti la somiglianza della struttura con quella dei pirosseni puramente inorganici della Figura 3I.8.

termoindurenti trovano applicazione laddove è richiesta la resistenza al calore. Per esempio, la gomma vulcanizzata negli pneumatici dei veicoli e le schiume urea-formaldeide per realizzare pannelli di compensato.

I *siliconi* sono materiali polimerici sintetici basati sul silicio e non sul carbonio. Sono costituiti da lunghe catene —O—Si—O—Si— con due posizioni di legame disponibili su ciascun atomo di silicio per legare gruppi organici, come il metile, $—CH_3$ (Figura 11E.15). I siliconi sono impiegati nella fabbricazione di tessuti impermeabili poiché i loro atomi di ossigeno si legano al tessuto lasciando i gruppi metilici (idrorepellenti) a sporgere come minuscoli ombrelli dischiusi all'esterno delle fibre. I materiali siliconici morbidi trovano un'ampia gamma di applicazioni mediche come protesi e agenti di rilascio di farmaci. Sono anche impiegati nell'industria aerospaziale ed elettronica come adesivi e isolanti resistenti al calore.

Essendo composti molecolari, i polimeri sono per la maggior parte isolanti elettrici, anche se quelli che presentano doppi legami alternati lungo la catena possono essere usati per condurre l'elettricità (Scheda 11E.1).

SCHEDA 11E.1 Le frontiere della chimica I polimeri conduttori

Potrà accadere un giorno che, dovendo aprire la vostra posta elettronica in una località remota, srotoliate un foglio di plastica che incorpora un sottile microprocessore. Attivando quest'ultimo, appariranno i vostri messaggi e potrete anche rispondere scrivendo sullo schermo con una speciale penna oppure dettando a voce. Il sorprendente materiale di questo computer piatto esiste già: ne è stata scoperta una forma, accidentalmente, nei primi anni Settanta del secolo scorso, quando il chimico che stava polimerizzando l'etino (acetilene) aggiunse una quantità di catalizzatore maggiore di un migliaio di volte. Invece di ottenere gomma sintetica, egli si trovò davanti a una sottile pellicola flessibile dall'aspetto di una lamina metallica; a somiglianza dei metalli, il materiale conduceva l'elettricità*.

I metalli conducono l'elettricità perché i loro elettroni di valenza si spostano con facilità da un atomo all'altro. La maggior parte dei solidi covalenti non conduce, perché gli elettroni di valenza sono vincolati ai singoli legami e impossibilitati a muoversi.

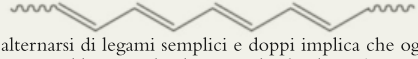
Le eccezioni, come la grafite e i nanotubi di carbonio, hanno legami π delocalizzati in anelli aromatici interconnessi attraverso i quali gli elettroni possono liberamente muoversi, perché vi sono orbitali molecolari vacanti di energia molto simile a quella degli orbitali occupati (Capitoli 3H e 3I). Un inconveniente è la fragilità della grafite commerciale.

I polimeri conduttori assicurano un'alternativa nuova e interessante (Figura 1). Non arrugginiscono e presentano densità bassa, possono essere modellati in gusci, fibre, lamine sottili, e continuano a comportarsi come conduttori metallici. Si può indurli a brillare con quasi qualunque colore e a mutare di conduttività con le condizioni ambientali. Immaginate confezioni di alimenti etichettate con targhette di polimero che mutino conduttività quando sono state troppo a lungo fuori del frigorifero.

Tutti i polimeri conduttori hanno in comune una caratteristica: una lunga catena di atomi di carbonio ibridizzati sp^2, spesso comprendente atomi di azoto o di zolfo. Il poliacetilene, il primo dei polimeri conduttori, è anche il più semplice, essendo costituito da migliaia di unità —CH=CH—:

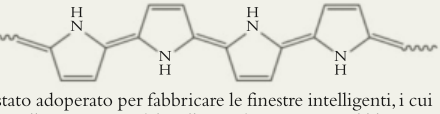


Figura 1 La cellula fotovoltaica organica sfrutta un polimero organico conduttore che converte la luce del sole in elettricità. (Patrick Landmann/Science Source.)



L'alternarsi di legami semplici e doppi implica che ogni atomo C abbia un orbitale p non ibrido che può sovrapporsi con quelli presenti ai suoi due lati. Questo assetto permette che gli elettroni si delocalizzino lungo l'intera catena come in una versione unidimensionale della grafite.

Un polimero conduttore, il polipirrolo,



è stato adoperato per fabbricare le finestre intelligenti, i cui pannelli si oscurano dal giallo-verde trasparente al blu-nero quasi opaco quando la luce solare è intensa. Le fibre di polipirrolo vengono anche usate per tessuti di camuffamento non rilevabili dai radar in quanto capaci di assorbire le mi-

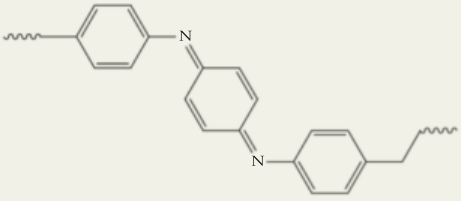
* Per avere scoperto i polimeri conduttori, ad A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid e H. Shirakawa è stato conferito il premio Nobel per la chimica.

(*segue*)

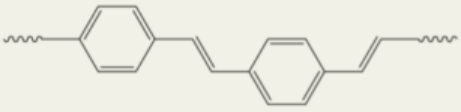
SCHEDA 11E.1 (*continua*)

croonde. Non riflettendo le microonde verso la sorgente, il tessuto compare nei radar come spazio vuoto.

La polianilina, avente la struttura



è usata per fare i cavi coassiali flessibili, le batterie piatte ricaricabili e le pellicole in rullo utilizzabili, eventualmente, come computer flessibili o come schermi televisivi. Sottili pellicole di poli-*p*-feniletilenvinilene, PPV,



esposte ai campi elettrici emettono luce (*elettroluminescenza*). Variandone la composizione si è riusciti a costringerle a brillare di vari colori. Schermi composti da diodi fotoemettitori organici (OLED) di questo tipo potrebbero risultare brillanti come quelli fluorescenti.

Come potreste contribuire?

Tutti i transistor e altri componenti elettronici plastici possono essere miniaturizzati a un altissimo livello. Questo fa nascere la possibilità di creare processori organici e computer su nanoscala che potrebbero resistere a condizioni altamente corrosive come le condizioni all'interno del corpo o nei siti di ricerca marina. Poiché i polimeri conduttori possono essere progettati per cambiare forma in funzione della quantità di corrente, essi potrebbero essere utilizzati anche come muscoli artificiali, biosensori e sonde biologicamente neutre. Per raggiungere tali obbiettivi occorre conoscere le caratteristiche di questi polimeri e studiare la risposta alle differenti condizioni.

Esercizi correlati: 11.49, 11.50

Ulteriori letture

S Günes, H. Neugebauer, e N. S. Sariciftci, «Conjugated polymer-based organic solar cells», *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 1324–1338, 2007.
D. H. Hatchett e M. Josowicz, «Composites of intrinsically conductive polymers as sensing nanomaterials», *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 746–769, 2008.
T. A. Skotheim e J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 3° edizione, CRC Press, 2007.
Scholz F., a cura di, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, 2008.
Informazioni dettagliate sul premio Nobel 2000 nel sito www.nobel.se/announcement/2000.

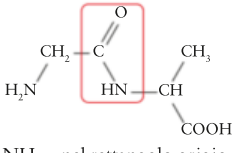
I polimeri fondono entro un determinato campo di temperature; quelli costituiti da catene lunghe tendono a manifestare viscosità elevata. La robustezza dei polimeri aumenta con la lunghezza della catena e con il grado di cristallizzazione. I polimeri termoplastici sono riciclabili.

11E.5 Le proteine

A un certo livello la vita può essere considerata come una reazione chimica di immensa complessità che si svolge in contenitori dalla forma singolare. Molti dei composti organici rinvenibili negli organismi sono polimeri, compresa la cellulosa del legno, le fibre naturali quali il cotone e la seta, le proteine e i carboidrati dei nostri alimenti e gli acidi nucleici dei nostri geni.

Le molecole proteiche sono copolimeri di condensazione contenenti fino a 20 amminoacidi naturali differenti, distinti in base alle loro catene laterali (Tabella 11E.3). Il nostro organismo è in grado di sintetizzare undici amminoacidi in quantità sufficiente al suo fabbisogno, però essi non sono sufficienti per produrre le proteine necessarie alla vita e gli altri nove devono essere integrati con la dieta; questi amminoacidi vanno sotto il nome di **amminoacidi essenziali**.

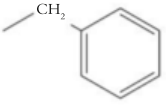
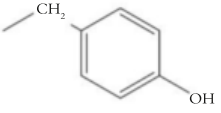
Una molecola costituita da due o più amminoacidi prende il nome di **peptide**; ne costituisce un esempio la combinazione di glicina e alanina, che si indica Gly-Ala:

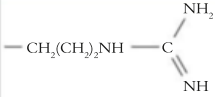
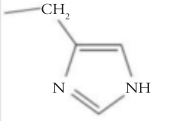
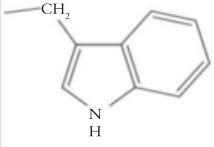
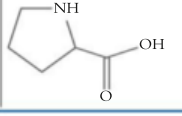


Il collegamento —CO—NH— nel rettangolo grigio è chiamato **legame peptidico**, e ogni monomero impegnato nel peptide è un **residuo** (residuo amminoacidico). Una proteina tipica è una catena polipeptidica di oltre un centi-

Tabella 11E.3

Amminoacidi naturali, X-CH(NH_2)COOH

R	Nome	Abbreviazione
—H	glicina	Gly
—CH_3	alanina	Ala
	fenilalanina*	Phe
—$CH(CH_3)_2$	valina*	Val
—$CH_2CH(CH_3)_2$	leucina*	Leu
—$CH(CH_3)CH_2CH_3$	isoleucina*	Ile
—CH_2OH	serina	Ser
—$CH(OH)CH_3$	treonina*	Thr
	tirosina	Tyr
—CH_2COOH	acido aspartico	Asp
—CH_2CH_2COOH	acido glutammico	Glu
—CH_2SH	cisteina	Cys
—$CH_2CH_2SCH_3$	metionina*	Met
—$CH_2(CH_2)_3NH_2$	lisina*	Lys

R	Nome	Abbreviazione
	arginina	Arg
	istidina*	His
	triptofano*	Trp
—CH_2CONH_2	asparagina	Asn
—$CH_2CH_2CONH_2$	glutammina	Gln
	prolina†	Pro

* Amminoacidi essenziali per l'uomo.
† È rappresentato l'intero amminoacido.

naio di residui congiunti tramite legami peptidici e disposti secondo un ordine rigoroso. Quando sono presenti solo pochi residui amminoacidici parliamo di un **oligopeptide**. Il dolcificante artificiale aspartame è un **dipeptide**, in quanto costituito da due soli amminoacidi.

La **struttura primaria** di una proteina è individuata dalla successione (la «sequenza») dei residui costituenti la catena peptidica. L'aspartame è composto dall'estere metilico della fenilalanina (Phe) e acido aspartico (Asp), per cui la sua struttura primaria è [Phe-Asp]. Tre frammenti della struttura primaria dell'emoglobina umana sono

Leu-Ser-Pro-Ala-Asp-Lys-Thr-Asn-Val-Lys-...
...-Val-Lys-Gly-Trp-Ala-Ala-...
...-Ser-Thr-Val-Leu-Thr-Ser-Lys-Ser-Lys-Tyr-Arg

La determinazione della struttura primaria delle proteine è un compito analitico assai impegnativo, ma, grazie ai procedimenti automatici, oggi si conoscono molte di tali strutture. Qualsiasi modificazione della struttura primaria di una proteina, poniamo la sostituzione anche di un solo residuo amminoacidico con un altro, può condurre a una malattia congenita, sconvolgendo il normale funzionamento della molecola (Figura 11E.16).

La **struttura secondaria** di una molecola proteica è la forma adottata dalla catena polipeptidica, in particolare la maniera di avvolgersi o di formare lamine. A controllare la struttura secondaria è l'ordine nel quale si succedono gli amminoacidi lungo la catena, poiché a tenere insieme le catene sono le loro forze intermolecolari. La struttura secondaria più comune nelle proteine animali è l'**α-elica**, conformazione elicoidale dei polipeptidi mantenuta dai

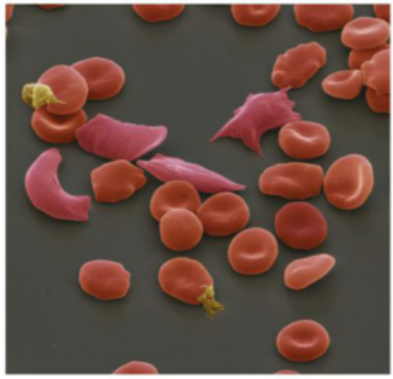


Figura 11E.16 Eritrociti falciformi che si formano quando in una catena polipeptidica un amminoacido (l'acido glutammico) viene sostituito da un altro (la valina). Queste cellule sono meno capaci di quelle normali di assumere l'ossigeno. (Eye of Science/Science Source.)

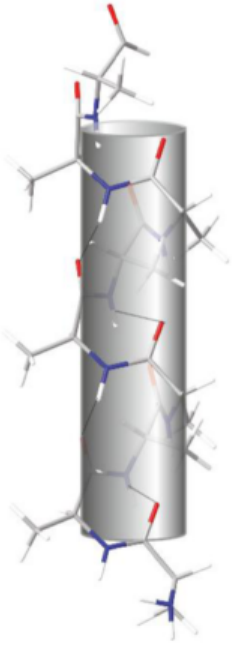


Figura 11E.17
Rappresentazione di una porzione di α-elica, una delle strutture secondarie adottate dalle catene polipeptidiche. Il cilindro racchiude l'«ossatura» della catena polipeptidica, e i gruppi laterali si proiettano verso l'esterno. Le linee sottili rappresentano i legami a idrogeno che mantengono la forma dell'elica.

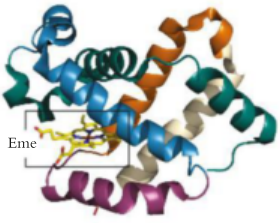


Figura 11E.18 Una delle quattro catene polipeptidiche che costituiscono la molecola dell'emoglobina nell'uomo. Esse constano di regioni alternate di α-eliche e di foglietti β. Le α-eliche sono rappresentate dalle eliche colorate. Le molecole di ossigeno che inaliamo si fissano sull'atomo di ferro al centro del gruppo eme e vengono trasportate nel circolo sanguigno.
Animazione 11E.18

legami a idrogeno tra i residui (Figura 11E.17). Una struttura secondaria alternativa è il **foglietto β**, caratteristica della proteina che conosciamo come seta. Nella seta le molecole proteiche si allineano fianco a fianco formando fogli pressoché piani. Le molecole di molte altre proteine sono caratterizzate dall'alternarsi di regioni ad α-elica e di regioni a foglietto β (Figura 11E.18).

Le molecole delle proteine adottano inoltre una **struttura terziaria**, ossia la forma che assume quando la struttura secondaria si ripiega per effetto delle interazioni tra residui situati in porzioni differenti della struttura primaria. La forma globulare delle singole catene dell'emoglobina illustra il concetto. Un tipo importante di legame responsabile della struttura terziaria, che concorre anche a determinare quella secondaria, è il **legame disolfuro** (detto anche *ponte disolfuro*), —S—S—, tra residui contenenti zolfo. Inoltre si instaurano altri tipi di legame per effetto delle varie forze intermolecolari. Nella maggior parte dei casi una data proteina si avvolge in una precisa conformazione, determinata dalla posizione dei gruppi idrofili e idrofobi lungo la catena (Figura 11E.19).

Talvolta, però, le proteine non riescono a ripiegarsi nel modo giusto e, quando ciò accade, nell'organismo si possono generare malattie come il morbo di Alzheimer. In questa sindrome la funzione dell'encefalo è compromessa da depositi di proteine mal ripiegate e perciò incapaci di svolgere i propri compiti. Anche le «malattie prioniche», come la variante del morbo di Creutzfeld-Jakob («morbo della mucca pazza»), sono riconducibili a un errato avvolgimento delle catene proteiche. Se si riuscisse a risolvere l'enigma del perché le proteine sbagliano modalità di ripiegamento e a scoprire come correggere il difetto, malattie oggi considerate incurabili potrebbero essere debellate.

Le proteine possono anche avere una **struttura quaternaria**, in cui le unità polipeptidiche adiacenti si associano secondo una specifica disposizione. La molecola dell'emoglobina, per esempio, possiede struttura quaternaria di quattro unità polipeptidiche, una delle quali è illustrata nella Figura 11E.18.

La perdita della struttura da parte di una proteina è detta **denaturazione**; un mutamento che può riguardare la struttura quaternaria, quella terziaria o quella secondaria; può consistere anche nella degradazione della struttura primaria dovuta a scissione dei legami peptidici. A causare la denaturazione irreversibi-

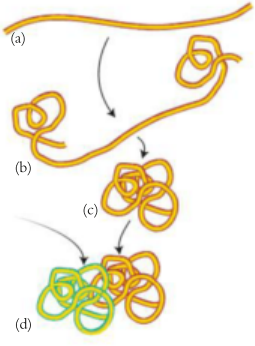


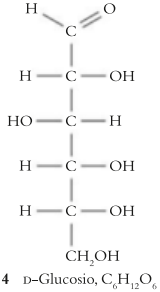
Figura 11E.19 Queste strutture mostrano come dapprima la proteina formi α-eliche e foglietti β, poi come le spire e i foglietti si ripieghino insieme per dar luogo alla forma della proteina. Infine, se la proteina ha una struttura quaternaria le subunità proteiche si associano. (a) Polipeptide neoformato; (b) intermedio; (c) subunità; (d) proteina (in questo caso dimerica) matura.

le basta anche il blando riscaldamento. Cuocendo un uovo, la proteina detta albume si denatura formando una massa bianca. La «permanente» imposta ai capelli, i quali sono fondamentalmente costituiti da lunghe α-eliche della proteina cheratina, è dovuta a una denaturazione parziale seguita dalla formazione di nuovi legami per ottenere un aspetto più alla moda.

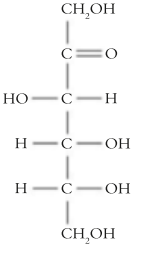
Le proteine sono polimeri costituiti da amminoacidi. La struttura primaria di un polipeptide coincide con la sequenza dei residui amminoacidici; la struttura secondaria deriva dalla formazione di eliche e foglietti; quella terziaria deriva dal ripiegamento in unità compatte; quella quaternaria dall'impacchettarsi insieme di singole unità proteiche.

11E.6 I carboidrati

I **carboidrati** hanno questo nome perché molti di essi possiedono la formula empirica CH_2O, che ricorda un idrato del carbonio. Tra di essi si annoverano l'amido, la cellulosa e gli zuccheri come il glucosio, $C_6H_{12}O_6$ (**4**), che contiene un gruppo aldeidico, e il fruttosio (zucchero della frutta), isomero di struttura del glucosio, ma dotato di funzione chetonica (**5**). I carboidrati contengono numerosi gruppi —OH, per cui li si può assimilare agli alcoli. La presenza di questi gruppi —OH permette loro di costituire molti legami a idrogeno tra una molecola e l'altra e tra carboidrato e acqua.



4 D-Glucosio, $C_6H_{12}O_6$



5 Fruttosio, $C_6H_{12}O_6$

I **polisaccaridi** sono polimeri del glucosio; tra di essi vi sono i polisaccaridi vegetali come l'amido, che noi siamo in grado di digerire, e la cellulosa, che invece non digeriamo. L'amido consta di due componenti, l'amilosio e l'amilopectina. Il primo, che costituisce dal 20 al 25% della maggior parte degli amidi, è composto da catene che comprendono parecchie migliaia di unità di glucosio concatenate (Figura 11E.20). Anche l'amilopectina è fatta di catene di glucosio, ma queste catene sono collegate in una struttura ramificata (Figura 11E.21), e le molecole sono molto più grandi: ognuna comprende circa un milione di unità di glucosio.

La *cellulosa* è il materiale da costruzione delle piante, un polimero costituito dagli stessi monomeri (il glucosio) dell'amido, però collegati diversamente, così da formare filamenti nastriformi, piani (Figura 11E.22).

I legami a idrogeno tra questi filamenti li vincolano in una struttura rigida, indigeribile per noi (ma non per le termiti). La cellulosa è il prodotto chimico organico più abbondante sul pianeta e la fotosintesi ne produce ogni anno miliardi di tonnellate. Nella ricerca di combustibili alternativi vengono utilizzati enzimi per demolire la cellulosa delle biomasse di rifiuto e ottenere glucosio; da questo si può poi derivare per fermentazione l'etanolo, utile come combustibile (vedi Scheda 4D.1).



Figura 11E.20 La molecola dell'amilosio, componente dell'amido, è un polisaccaride, un polimero del glucosio. È costituita dal legame tra unità di glucosio che formano una struttura come quella illustrata ma con un moderato grado di ramificazione.
Animazione 11E.20

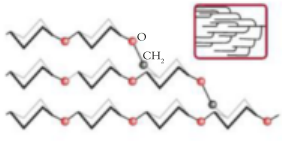
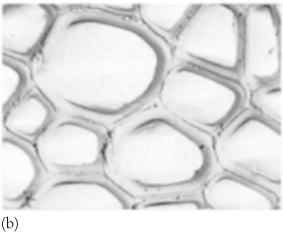


Figura 11E.21 La molecola dell'amilopectina è un altro componente degli amidi. La sua struttura è più ramificata di quella dell'amilosio, come evidenziato nell'inserto.



(a)



(b)

Figura 11E.22 (a) La cellulosa è ancora un altro polisaccaride costituito da unità di glucosio. Le unità della cellulosa si connettono in modo tale da formare lunghi nastri piatti che danno luogo a un materiale fibroso in virtù dei legami a idrogeno. (b) Lunghi tubi dalle pareti di cellulosa (mostrati in sezione) che costituiscono il materiale strutturale di un pioppo. (Per gentile concessione dell'Institute of Paper Science and Technology.) Animazione 11E.22

I carboidrati comprendono gli zuccheri, gli amidi e la cellulosa. Il glucosio è un polialcole con un gruppo aldeidico che polimerizza a dare amido e cellulosa.

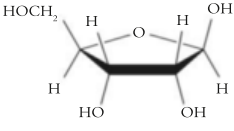
11E.7 Gli acidi nucleici



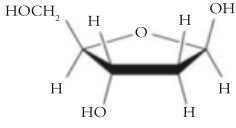
Figura 11E.23 Una molecola di DNA è grandissima perfino nei batteri. In questa micrografia la molecola di DNA è fuoriuscita attraverso la parete di una cellula batterica danneggiata. (Science Source.)

Il nucleo di ogni cellula vivente contiene almeno una molecola di acido deossiribonucleico (DNA) che controlla la produzione delle proteine e trasmette l'informazione genetica da una generazione di cellule alla successiva. Le molecole del DNA umano sono immense: se si riuscisse a estrarne una dal nucleo cellulare senza danneggiarla, e la si svolgesse (in natura è avvolta in modo complicato), risulterebbe lunga circa 2 m (Figura 11E.23). L'acido ribonucleico (RNA) è strettamente affine al DNA, e una delle sue funzioni consiste nel trasportare l'informazione conservata nel DNA fino a una regione della cellula dove tale informazione serve a sintetizzare le proteine.

Il DNA è un polimero costituito da unità iterative derivanti dallo zucchero ribosio (**6**). Nel DNA la molecola di ribosio è stata modificata eliminando l'atomo di ossigeno legato al carbonio 2 il secondo atomo di C in senso orario a partire dall'atomo di ossigeno dell'anello a cinque termini. Di conseguenza l'unità iterativa, il monomero, si chiama deossiribosio (**7**).



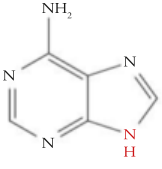
6 Ribosio, $C_5H_{10}O_5$



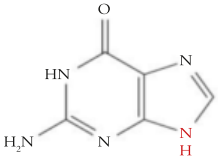
7 Desossiribosio, $C_5H_{10}O_4$

Legata covalentemente al carbonio 1 dell'anello del deossiribosio vi è un'ammina (quindi una base), che può essere l'adenina, A (**8**), la guanina, G (**9**), la citosina, C (**10**) o la timina, T (**11**). Nell'RNA l'uracile, U (**12**), sostituisce la timina. La base si lega all'atomo di carbonio 1 del deossiribosio tramite l'azoto del gruppo —NH— (in rosso), e il composto così formato si definisce un **nucleoside**. I nucleosidi hanno tutti struttura analoga, riassumibile con la forma riportata in (**13**); l'oggetto lenticolare rappresenta l'ammina legata.

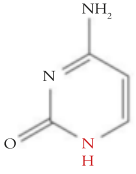
I monomeri del DNA si completano con un gruppo fosfato, $—O—PO_3^{2-}$, legato in via covalente all'atomo di carbonio 5 dell'unità di ribosio, dando un composto detto **nucleotide** (**14**). Dato che esistono quattro possibili mono-



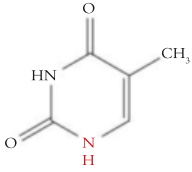
8 Adenina



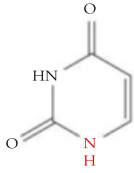
9 Guanina



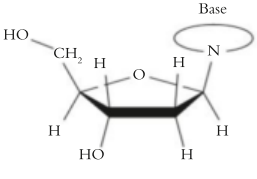
10 Citosina



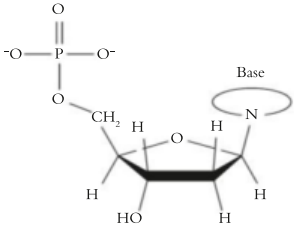
11 Timina



12 Uracile



13 Un nucleoside



14 Un nucleotide

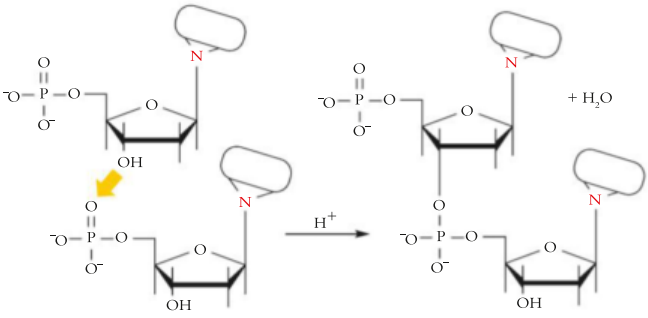


Figura 11E.24 La condensazione dei nucleotidi che conduce alla formazione di un acido nucleico, un polinucleotide.

meri nucleosidici (uno per ciascuna base), in ogni tipo di acido nucleico vi sono anche quattro possibili nucleotidi.

Le molecole del DNA e dell'RNA sono **polinucleotidi**, specie polimeriche costituite da unità nucleotidiche. La polimerizzazione ha luogo quando il gruppo fosfato di un nucleotide (che costituisce la base coniugata di un acido fosforico organico) si condensa con il gruppo —OH dell'atomo di carbonio 3 del ribosio appartenente a un secondo nucleotide, formando un legame estere e liberando una molecola di acqua. Con il procedere della condensazione emerge una struttura come quella illustrata nella Figura 11E.24, un composto detto **acido nucleico**. La molecola del DNA in quanto tale è una doppia elica nella quale si avvolgono l'uno intorno all'altro due lunghi filamenti di acido nucleico.

La capacità di replicarsi del DNA risiede nella sua struttura a doppia elica, che vede una precisa corrispondenza tra le basi dei due filamenti combacianti. L'adenina di un filamento instaura due legami a idrogeno con la timina dell'altro, mentre la guanina forma sempre tre legami a idrogeno con la citosina; le coppie di basi così formate sono dunque sempre AT e GC (Figura 11E.25) e nessun'altra combinazione interagisce altrettanto bene.

Durante la replicazione del DNA i legami a idrogeno, relativamente deboli in confronto a quelli covalenti uniscono i nucleotidi in ciascun filamento, possono essere scissi da un enzima, lasciando intatti i filamenti. I nucleotidi presenti nel fluido cellulare si fissano nei siti appropriati di ciascun filamento, costituendo le doppie eliche di due nuove molecole di DNA.

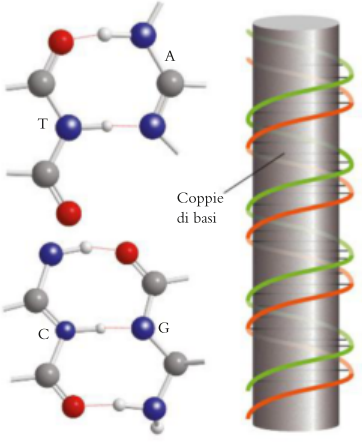


Figura 11E.25 Le basi della doppia elica di DNA si appaiano le une alle altre in virtù dei legami a idrogeno che riescono a formare (linee punteggiate rosse). Una volta costituite, le coppie AT e GC hanno dimensioni e forma quasi identiche, e la conseguenza è che i giri dell'elica illustrati a destra sono regolari e uniformi.

Oltre che replicarsi, cioè produrre copie di sé stesso destinate alla riproduzione e alla divisione cellulare, il DNA governa la sintesi delle proteine, fungendo da stampo per costruire le molecole di RNA. Queste molecole, che hanno U al posto di T, portano fuori del nucleo della cellula l'informazione genetica presente in tratti del DNA, dirigendola verso i siti in cui si svolge la sintesi proteica. In questo modo le reazioni chimiche dei gruppi funzionali e, in senso più ampio, i principi della chimica, conferiscono la vita alla materia.

Gli acidi nucleici sono copolimeri di quattro nucleotidi congiunti da ponti estere di tipo fosfato. La sequenza nucleotidica immagazzina tutta l'informazione genetica.

● Che cosa avete imparato in questo capitolo?

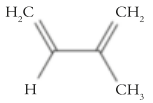
Sono state introdotte alcune delle reazioni che vengono utilizzate per produrre i polimeri come le plastiche. Avete visto come le reazioni tipiche dei gruppi funzionali sono alla base delle strutture dei polimeri importanti a livello biologico come le proteine e il DNA.

● Quali abilità avete acquisito?

- ☐ **1.** Predire il tipo di polimero che può formare un monomero e identificare il monomero una volta data l'unità iterativa del polimero (Esempio 11E.1).
- ☐ **2.** Distinguere i vari tipi di copolimero (Autoesame 11E.2).
- ☐ **3.** Spiegare in che modo le proprietà fisiche dei polimeri sono determinate dalla loro struttura (Paragrafo 11E.4).
- ☐ **4.** Descrivere la composizione delle proteine e distinguere tra le strutture primaria, secondaria, terziaria e quaternaria (Paragrafo 11E.5).
- ☐ **5.** Descrivere la composizione dei carboidrati (Paragrafo 11E.6).
- ☐ **6.** Descrivere le strutture e le funzioni degli acidi nucleici (Paragrafo 11E.7).

CAPITOLO 11E Esercizi

11E.1 Rappresentate tre unità iterative del polimero formato da (a) $CH_2{=}C(CH_3)_2$; (b) $CH_2{=}CHCN$; (c) isoprene,



11E.2 Rappresentate tre unità iterative del polimero formato da (a) 1,1-dicloroetene; (b) 1-fenil-2-metilene; (c) $CH_3CH{=}CH_2CF_3$.

11E.3 Una poliammide è costituita dalla seguente unità ripetuta $—(COC_6H_{12}CONHC_6H_4NH)_n—$. Identificate i monomeri della poliammide.

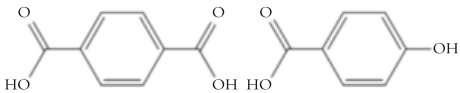
11E.4 Un poliestere è costituito dalla seguente unità iterativa $—(OCH_2C_6H_4COOCH_2C_6H_4CO)_n—$. Identificate i monomeri del poliestere.

11E.5 Scrivete la formula di struttura dei monomeri di ognuno dei seguenti polimeri, dei quali si riporta una sola unità iterativa: (a) polivinilcloruro (PVC), $—(CHClCH_2)_n—$; (b) Kel-F, $—(CFClCF_2)_n—$.

11E.6 Scrivete la formula di struttura dei monomeri di ognuno dei seguenti polimeri, dei quali si riporta una sola unità iterativa: (a) un polimero usato nella produzione di tappeti $—(OC(CH_3)_2CO)_n—$; (b) $—(CH(CH_3)CH_2)_n—$; (c) un polipeptide, $—(NHCH_2CO)_n—$.

11E.7 Scrivete la formula di struttura di due unità del polimero formato dalla (a) reazione dell'acido ossalico (acido etandioico), HOOCCOOH, con l'1,4-diamminobutano, $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$; (b) polimerizzazione dell'amminoacido alanina (acido 2-amminopropanoico).

11E.8 Scrivete la formula di struttura di due unità del polimero che viene sintetizzato per (a) reazione dell'acido tereftalico (vedi struttura qui sotto) con l'1,2-diamminoetano, $H_2NCH_2CH_2NH_2$; (b) polimerizzazione dell'acido 4-idrossibenzoico (vedi struttura qui sotto).



11E.9 Identificate il tipo di copolimero formato dai monomeri A e B: —BBBBAA—.

11E.10 Identificate il tipo di copolimero formato dai monomeri A e B: —AABABBAA—.

11E.11 Per quale ragione i polimeri non hanno una massa molare definita? Quali ripercussioni ha sul punto di fusione il fatto che i polimeri abbiano una massa molare media?

11E.12 Disponete i seguenti polimeri in ordine crescente di pregio come fibre: poliesteri, poliammidi, polialcheni. Spiegate il vostro ragionamento.

11E.13 Il polimero acido polilattico [vedi struttura (**2**)] è stato usato per un certo periodo al posto del polietilene tereftalato (PETE, vedi Paragrafo 11E.2) per fare i pacchetti di certi tipi di snack. Tuttavia l'acido polilattico è più rigido del PETE e di conseguenza i pacchetti facevano crepitii

particolarmente rumorosi quando maneggiati. Il problema è stato risolto utilizzando un adesivo particolare tra gli strati dei pacchetti. Confrontate le strutture del PETE e dell'acido polilattico e suggerite una ragione per la quale le catene del secondo sono più rigide di quelle del PETE.

11.E14 La poliacrilammide viene utilizzata per trattare le superfici di legno. Essa è prodotta attraverso reazioni di polimerizzazione per addizione del monomero $H_2C{=}CHCONH_2$. (a) Disegnate l'unità iterativa della poliacrilammide. (b) Come contribuiscono le catene laterali della poliacrilammide alla sua durezza e alla sua resistenza?

11.E15 Come influisce la massa molare media (proporzionale alla lunghezza della catena) sulle seguenti caratteristiche dei polimeri? (a) Punto di ammorbidimento; (b) viscosità; (c) resistenza meccanica.

11.E16 Come influisce la polarità dei gruppi funzionali sulle seguenti caratteristiche dei polimeri? (a) Punto di ammorbidimento; (b) viscosità; (c) resistenza meccanica.

11.E17 Dite in che modo il carattere lineare della catena del polimero influisce sulla sua resistenza meccanica.

11.E18 Dite in che modo i legami trasversali influiscono sull'elasticità e sulla rigidità di un polimero.

11.E19 (a) Rappresentate la struttura del legame peptidico che congiunge gli amminoacidi nelle proteine. (b) Identificate il gruppo funzionale che si forma. (c) Identificate il tipo di polimero (di addizione o di condensazione).

11.E20 (a) Rappresentate la struttura del legame tra unità glucosio che dà origine all'amilosio. (b) Identificate il gruppo funzionale che si forma. (c) Identificate il tipo di polimero (di addizione o di condensazione).

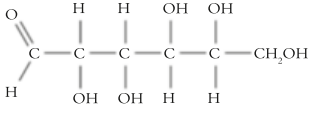
11.E21 Denominate gli amminoacidi della Tabella 11E.3 che contengono gruppi laterali atti a costituire legami a idrogeno. Tale interazione concorre a determinare la struttura terziaria delle proteine.

11.E22 Denominate gli amminoacidi della Tabella 11E.3 che contengono gruppi laterali apolari. Gruppi siffatti concorrono a determinare la struttura terziaria delle proteine evitando il contatto con l'acqua.

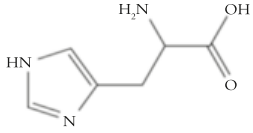
11.E23 Disegnate la struttura del peptide formato dalla reazione tra il gruppo acido della tirosina e quello amminico della glicina.

11.E24 Disegnate la struttura del peptide formato dalla reazione tra il gruppo acido dell'acido aspartico e il gruppo amminico della fenilalanina. *Nota*: La catena laterale acida dell'acido aspartico non è coinvolta nella reazione. Il peptide risultante è imparentato con l'aspartame, un edulcorante artificiale.

11.E25 Identificate (a) i gruppi funzionali e (b) gli atomi di carbonio chirali della molecola del mannosio qui rappresentata.



11.E26 Identificate (a) i gruppi funzionali e (b) gli atomi di carbonio chirali della molecola dell'istidina riportata qui sotto.



11.E27 Scrivete la sequenza complementare dell'acido nucleico che sarebbe in grado di appaiarsi con ciascuna delle seguenti sequenze di DNA:
(a) CATGAGTTA;
(b) TGAATTGCA.

11.E28 Scrivete la sequenza complementare dell'acido nucleico che sarebbe in grado di appaiarsi con ciascuna delle seguenti sequenze di DNA: (a) ATTAGATCAT; (b) GACTAGGATCT.

Il seguente esempio e gli esercizi integrati attingono al materiale di tutto il Focus 11.

FOCUS 11 Esempio integrato online

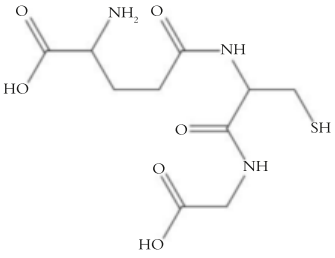
Il metabolismo dei mammiferi produce sottoprodotti, come il perossido di idrogeno, ioni superossido e radicali di molecole contenti ossigeno conosciuti col nome di «specie reattive dell'ossigeno» (ROS). Il glutatione (GSH) è un importante tripeptide con forti proprietà antiossidanti. Il gruppo tiolico (—SH) agisce come target per gli agenti ossidanti, perde un atomo di idrogeno e forma un ponte disolfuro (—S—S—) con un'altra molecola GSH. State facendo una ricerca sui diversi modi per proteggere dallo stress ossidativo (Scheda 2C.1) e volete saperne di più sulla chimica essenziale di questo composto.

(a) Disegnate la formula di struttura del glutatione utilizzando la sua struttura lineare (**1**).

(b) Identificate i tre amminoacidi da cui deriva il glutatione. (*Suggerimento*: un legame peptidico si forma con il gruppo laterale di uno degli amminoacidi.)

(c) Identificate e denominate ogni atomo di carbonio chirale nella struttura del GSH. Quante coppie enantiomeriche si possono identificare?

(d) I valori di pK_a del glutatione sono i seguenti: pK_{a1} = 2,12 e pK_{a2} = 3,59 per le deprotonazioni successive dei due gruppi COOH, pK_{a3} = 8,75 per il gruppo NH_2 e pK_{a4} = 9,65 per il gruppo SH. Determinate la forma predominante del GSH al pH fisiologico di 7.4.



1 Glutatione (GSH)

La soluzione dell'Esempio integrato online si trova all'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/atkins-principi4e**

FOCUS 11 Esercizi

11.1 Perché gli alcani ramificati hanno una temperatura di fusione e di ebollizione più bassa degli alcani non ramificati a parità di atomi di carbonio?

11.2 Ordinate i seguenti composti in ordine crescente di punto di ebollizione: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_4$. Spiegate il vostro ragionamento.

11.3 Classificate ciascuna delle seguenti reazioni come reazione di addizione o sostituzione e scrivete l'equazione chimica: (a) il cloro reagisce con il metano quando esposto alla luce; (b) il bromo reagisce con l'etene in assenza di luce.

11.4 Classificate ciascuna delle seguenti reazioni come reazione di addizione o sostituzione e scrivete l'equazione chimica: (a) l'idrogeno reagisce con il 2-pentene in presenza di un catalizzatore di nickel; (b) l'idrogeno reagisce con il propene.

11.5 La deidroalogenazione degli aloalcani per produrre alcheni si esegue sempre in solventi non acquosi, solitamente etanolo. Trovate due ragioni per le quali l'acqua non può essere usata come solvente per queste reazioni.

11.6 Guardate l'animazione del meccanismo di una reazione addizione dell'alchene associato con la Figura 11.B3. (a) Durante l'addizione di HCl a una molecola di propene si forma un intermedio. Esso è carico positivamente o negativamente? (b) Suggerite un meccanismo a due tappe per la reazione.

11.7 Scrivete il nome sistematico di ciascuno dei seguenti composti. Se sono possibili isomeri geometrici scrivete il nome di ciascuno di loro:

(a) $CH_2{=}C(CH_3)_2$;

(b) $CH_3CH{=}C(CH_3)CH_2CH_3$;

(c) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$;

(d) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$;

(e) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$.

11.8 Scrivete il nome sistematico di ciascuno dei seguenti composti. Se sono possibili isomeri geometrici scrivete il nome di ciascuno di loro:

(a) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$;

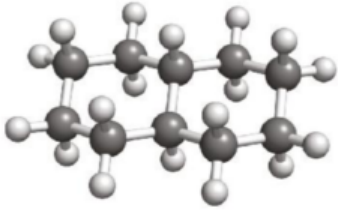
(b) $CH_3C(CH_3){=}CHCH_3$;

(c) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$;

(d) $HC{\equiv}CCH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_3$;

(e) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH(CH_3)CH_2CH_3$.

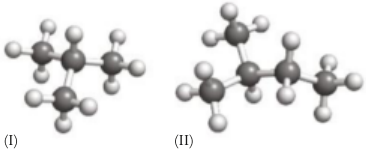
11.9 La struttura della decalina è mostrata sotto. (a) Determinate la formula chimica esaminandone la struttura. (b) Da quale idrocarburo aromatico potrebbe essere prodotta la decalina attraverso il processo di idrogenazione? (c) Ci sono isomeri della decalina? Se sì, disegnate le appropriate strutture lineari.



11.10 I nomi non sistematici di alcuni composti organici possono ancora essere trovati nella letteratura chimica e nei cataloghi. È quindi importante avere familiarità con essi oltre che coi nomi IUPAC. (a) Assegnate il nome sistematico all'i-

sobutano (I) e all'isopentano (II). (b) Formulate la regola per l'utilizzo del prefisso *iso-* e prevedete la formula dell'isoesano.

11.11 Un carbocatione è uno ione organico carico positivamente. Il primo carbocatione stabile, il pentametilciclopentadienil catione, è stato pubblicato per la prima volta nel 2002 (*Angewandte Chemie International Edition*, vol.41, p. 1429). Il catione ha carica +1. (a) Disegnate la formula di struttura dello ione e identificate quale atomo di carbonio possiede la maggior quantità di carica positiva. (b) Quante strutture di risonanza sono possibili? (c) Quanti elettroni π fanno parte dello ione?



(I) (II)

11.12 I chimici che hanno sintetizzato il pentametilciclopentadienil catione (vedi Esercizio 11.11) scoprirono che i suoi elettroni π sono concentrati in un doppio legame e che un orbitale π è delocalizzato su tre atomi di carbonio. (a) Disegnate la struttura dello ione che illustra questo legame. (b) Su quale atomo di carbonio posizionereste la carica positiva?

11.13 I seguenti nomi di molecole organiche non sono corretti. Disegnate la formula di struttura e denominateli correttamente con il loro nome sistematico: (a) 4-metil-3-propileptano; (b) 4,6-dimetilottano; (c) 2,2-dimetil-4-propilesano; (d) 2,2-dimetil-3-etilesano.

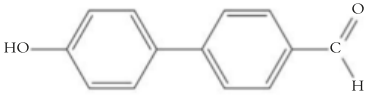
11.14 Gli alcani subiscono una reazione di sostituzione di atomi di idrogeno quando trattati con alogeni. La bromurazione di quale dei seguenti composti formerebbe prodotti chirali monosostituiti: (a) etano; (b) propano; (c) butano; (d) pentano? Include nella vostra risposta i nomi delle molecole chirali che si formerebbero.

11.15 L'idrocarburo con formula C_3H_6 reagisce con il bromo solo in presenza di luce producendo C_3H_5Br. Qual è il nome di questo idrocarburo?

11.16 Un idrocarburo è composto al 90% in massa da carbonio e al 10% da idrogeno. Ha una massa di 40 $g \cdot mol^{-1}$. Esso scolorisce l'acqua di bromo e 1,46 g di idrocarburo reagiscono con 1,60 L di idrogeno (misurato a STP) in presenza di un catalizzatore di nickel. Scrivete la formula di struttura dell'idrocarburo e la formula di struttura di due possibili isomeri.

11.17 Il composto 1-bromo-4-nitrobenzene (*p*-bromonitrobenzene) può essere bromurato. Quale prodotto sarà quello principale? Disegnate le formule di struttura appropriate per giustificare la vostra risposta.

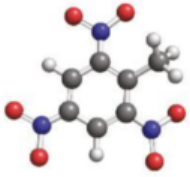
11.18 Considerando la nitrazione del composto,



Se la reazione potesse essere controllata così che il gruppo NO_2 rimpiazzi un atomo H della molecola, dove si posizionerebbe il gruppo nitro?

11.19 (a) Disegnate la struttura del 3,4,6-trimetil-1-eptene. (b) Identificate gli atomi di carbonio chirali della struttura con una stellina. (c) Questa molecola possiede isomeri *cis* e *trans*?

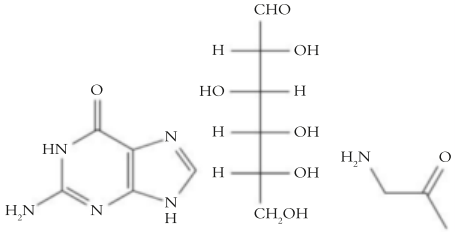
11.20 Il trinitrotoluene, TNT, è un noto esplosivo. (a) Utilizzate la struttura in figura per identificare il nome sistematico del TNT. (b) Il TNT si produce attraverso la nitrazione del toluene (metilbenzene) con una miscela di acido nitrico e solforico concentrati. Spiegate perché l'isomero trisostituito riportato in figura è quello che si forma attraverso la nitrazione.



11.21 I polieni coniugati sono idrocarburi in cui si alternano legami singoli e doppi. Sono comunemente utilizzati come coloranti poiché assorbono la luce visibile. Due di queste molecole hanno formula C_6H_8 e C_8H_{10}. Delle due, quale assorbe alla lunghezza d'onda maggiore? Giustificate la risposta. Tecniche principali 2.

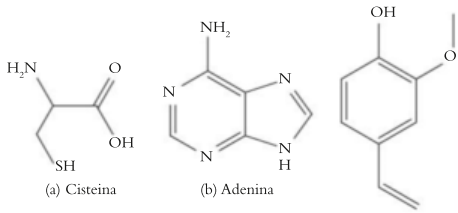
11.22 (a) Quanti litri di idrogeno a 1 atm e 298 K sono necessari per idrogenare (I) 1,00 mol di C_6H_{10}, cicloesene; (II) 1,00 mol C_6H_6, benzene, completamente? (b) Stimate l'entalpia di reazione di ognuna delle idrogenazioni dall'entalpia di legame media riportata nella Tabella 4E.2 e 4E.3. (c) La struttura di Kekulé del benzene suggerisce che l'entalpia di idrogenazione del benzene dovrebbe essere tre volte quella del cicloesene. I calcoli supportano questo ragionamento? Spiegate le differenze.

11.23 Scrivete la formula chimica del composto rappresentato da ognuna delle strutture seguenti:



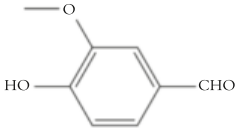
(a) Guanina (b) D-Glucosio (c) Alanina

11.24 Scrivete la formula chimica del composto rappresentato da ognuna delle strutture seguenti:

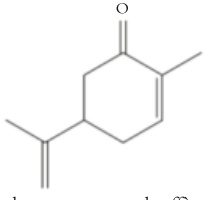


(a) Cisteina (b) Adenina (c) Eugenolo

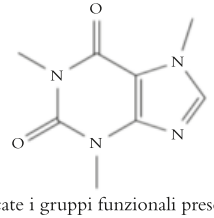
11.25 Identificate i gruppi funzionali presenti in ciascuno dei seguenti composti:
(a) vanillina, composto responsabile dell'aroma di vaniglia



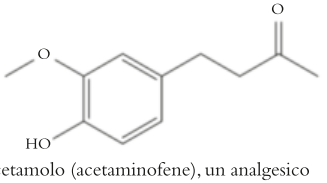
(b) carvone, composto responsabile dell'aroma della menta



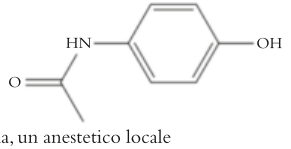
(c) caffeina, stimolante presente nel caffè, nel tè e nelle bevande alla cola



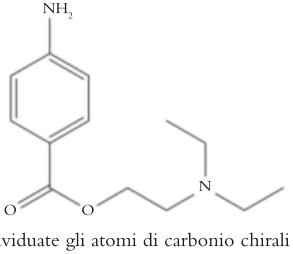
11.26 Identificate i gruppi funzionali presenti in ciascuno dei seguenti composti:
(a) zingerone, componente pungente e piccante dello zenzero



(b) paracetamolo (acetaminofene), un analgesico



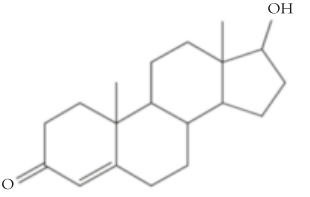
(c) procaina, un anestetico locale



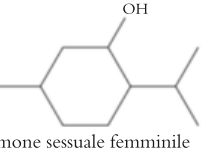
11.27 Individuate gli atomi di carbonio chirali nei composti che seguono:
(a) canfora, usata nelle salviette rinfrescanti



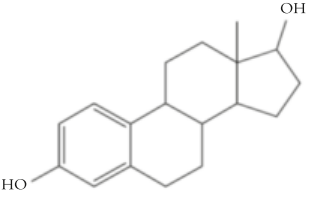
(b) testosterone, ormone sessuale maschile



11.28 Individuate gli atomi di carbonio chirali nei composti che seguono:
(a) mentolo, aroma della menta piperita



(b) estradiolo, ormone sessuale femminile



11.29 Individuate l'ibridizzazione di ogni atomo di carbonio e idrogeno della guanina (vedi Esercizio 11.23a).

11.30 Individuate l'ibridizzazione di ogni atomo di carbonio e idrogeno della caffeina (vedi Esercizio 11.25c).

11.31 Cercate le strutture delle seguenti molecole nel sito www.chemspider.com. Disegnate la struttura di ciascuna di esse identificando gli atomi di carbonio chirali: (a) cocaina; (b) aflatossina B2, una tossina cancerogena naturalmente presente nelle arachidi come metabolita secondario della crescita fungina.

11.32 Cercate le strutture delle seguenti molecole nel sito www.chemspider.com. Disegnate la struttura di ciascuna di esse identificando gli atomi di carbonio chirali: (a) cefalosporina C, sostanza tossica per i batteri penicillino-resistenti; (b) trombossano A2 ($C_{20}H_{32}O_5$), una sostanza che promuove la coagulazione sanguigna.

11.33 (a) Scrivete la formula di struttura del dietil etere e dell'1-butanolo (notate che si tratta di isomeri). (b) Il punto di ebollizione dell'1-butanolo è 117 °C, superiore a quello del dietil etere (35 °C), eppure la solubilità dei due composti in acqua è in tutti e due i casi di circa 8 g in 100 g di acqua. Giustificate tali osservazioni.

11.34 Considerate le seguenti molecole organiche, dotate approssimativamente della stessa massa molare, ma contenen-

ti gruppi funzionali differenti: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH_2COOCH_3$, $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$.
(a) Rappresentate la struttura di Lewis di ciascuna molecola e classificatela secondo il gruppo funzionale. (b) Quali molecole risultano isomere? Ve ne sono di chirali? Eventualmente quali? (c) Per ognuna delle molecole elencate i tipi di forze intermolecolari presenti. (d) In base alle risposte fornite alle parti (a) e (b) prevedete i punti di ebollizione relativi, ordinandoli dal più basso al più alto.

11.35 Scrivete la formula di struttura del prodotto fornito (a) dalla reazione tra glicerolo (1,2,3-triidrossipropano) e acido stearico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, che produce un grasso saturo; (b) dall'ossidazione dell'alcol 4-idrossibenzilico con bicromato di sodio in un solvente organico acido.

11.36 Rappresentate la formula di struttura dei prodotti principali della reazione che si svolge (a) riscaldando glicole etilenico, 1,2-etandiolo, con acido stearico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$; (b) riscaldando etanolo con acido ossalico, HOOCCOOH; (c) riscaldando 1-butanolo con acido propanoico.

11.37 Un segmento di una proteina è stato analizzato e si è trovato che contiene la sequenza di amminoacidi Glu-Leu-Asp. Disegnate la struttura di Lewis del segmento mettendo in evidenza i legami peptidici.

11.38 I valori di pK_a di fenolo, *o*-nitrofenolo, *m*-nitrofenolo e *p*-nitrofenolo sono rispettivamente 9,89, 7,17, 8,28 e 7,15. Spiegate l'origine di queste differenze.

11.39 Le resine acriliche sono materiali polimerici impiegati per fabbricare indumenti caldi ma leggeri. La pressione osmotica di una soluzione preparata disciogliendo 47,7 g di una resina acrilica in acqua sufficiente per ottenere 500 mL di soluzione è 0,325 atm a 25 °C. (a) Qual è la massa molare media del polimero? (b) Quanti monomeri costituiscono la molecola «media»? L'unità iterativa della resina acrilica possiede formula —$CH_2CH(CN)$—. (c) Quale sarebbe la pressione di vapore della soluzione posto che la pressione di vapore dell'acqua pura a 25 °C sia di 0,0313 atm? (Assumete che la densità della soluzione sia 1,00 g·cm^{-3}.) (d) Quale approccio (osmometria o abbassamento della pressione di vapore) sceglieresti per determinare masse molari elevatissime come quelle delle resine acriliche? Perché?

11.40 (a) La massa molare media di un campione di polipropilene è stata determinata misurando la pressione osmotica di 500 mL di una soluzione di 3,16 g di polipropilene in benzene. A 25 °C si è misurata una pressione di 0,0112 atm. (a) Qual è la massa molare media del polimero? (b) Quante unità monomeriche di formula —$CH(CH_3)CH_2$— si combinano in media per formare una catena polimerica? (c) Se il campione è formato solo da catene lineari e la lunghezza dei legami C—C nel polimero è vicina al loro valore medio, qual è la lunghezza media del polimero?

11.41 (a) Spiegate le differenze tra struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria delle proteine. (b) Identificate le forze che tengono unita ciascuna struttura come legami covalenti o, principalmente, con interazioni intermolecolari.

11.42 Gli aloalcani possono reagire con gli ioni ossidrile subendo una sostituzione nucleofila dello ione alogenuro e formando un alcol. In queste reazioni una complicazione è costituita dalla competizione dell'eliminazione rispetto alla sostituzione. (a) Prevedete i prodotti possibili della reazione del 2-bromopentano con idrossido di sodio. (b) Che cosa si può fare per favorire la sostituzione rispetto al percorso di eliminazione, o viceversa?

11.43 La forma protonata della glicina ($^+H_3NCH_2COOH$) ha $K_{a1} = 4{,}47 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}66 \times 10^{-10}$. (a) Formulate l'equazione chimica relativa agli equilibri di trasferimento dei protoni. (b) Qual è la forma dominante della glicina in soluzione a pH = 2, pH = 5 e pH = 12 (Capitolo 6E)?

11.44 Nel gruppo ammidico la rotazione attorno al legame C—N è impedita per cui gli atomi C, N e O del gruppo si dispongono in genere nello stesso piano. Questa rigidità contribuisce a formare la struttura secondaria delle proteine. L'amminoacido glicina può formare un dipeptide, ossia un composto costituito da due monomeri di glicina. (a) Disegnate la struttura di Lewis del dipeptide della glicina. (b) Spiegate in che modo le strutture di risonanza possono giustificare l'inibizione della rotazione e disegnate una seconda struttura di risonanza per il dipeptide.

11.45 Illustrate il processo della polimerizzazione per condensazione. Come potrebbe differire dal Dacron il polimero ottenuto da acido benzen-1,2-dicarbossilico e glicole etilenico?

11.46 La massa molare media di una coppia di nucleotidi appaiati da legami a idrogeno in una molecola di DNA è 625 g·mol^{-1}. Le coppie si succedono a distanza di 340 pm lungo la catena. Se la lunghezza totale di un filamento di DNA è 0,299 m, quale sarà la massa molare della molecola?

11.47 Le torce al propano vengono usate nelle riparazioni domestiche ma i saldatori devono usare torce all'acetilene (etino). (a) Scrivete la reazione di combustione del propano e dell'etino. (b) Calcolate l'entalpia di combustione per grammo e per mole delle due molecole. (c) Spiegate, usando i dati della parte (b), perché i saldatori non usano torce al propano.

11.48 I polifosfazeni, impiegati come polimeri resistenti al calore nell'industria aerospaziale e come placche flessibili per la rigenerazione del tessuto osseo, sono polimeri inorganici aventi unità iterativa $(—PR_2{=}N—)_n$, dove R indica una catena laterale del tipo —CH_3. Come pensate che varino le proprietà del polifosfazene con gruppi metile in catene laterali rispetto a quelle del corrispondente polimero siliconico (vedi Figura 11E.15)? Spiegate il vostro ragionamento.

11.49 Il monomero del polimero conduttore polianilina è il composto anilina (amminobenzene). (a) Rappresentate la formula di struttura del monomero. (b) Quale tipo di ibridizzazione presenta l'atomo N (I) dell'anilina e (II) della polianilina? (c) Indicate la posizione delle coppie solitarie nella polianilina (se ve ne sono). (d) Gli atomi N servono a trasportare la corrente? Argomentate. Vedi Scheda 11E.1.

11.50 Le fibre del polimero conduttore polipirrolo servono a intessere i tessuti inerti al radar. Poiché assorbono nelle microonde, anziché riflettere verso la sorgente, il tessuto appare nel radar come un'area vuota. (a) Quale tipo di ibridizzazione presenta l'atomo N? (b) Spiegate perché il polipirrolo assorbe le radiazioni di microonde, mentre le molecole piccole non ne sono capaci. Per la struttura del polipirrolo vedi Scheda 11E.1.

11.51 Comunemente i feromoni, pur espletando anche altre funzioni di segnale, sono detti attrattori sessuali. La struttura del feromone dell'ape regina è *trans*-$CH_3CO(CH_2)_5CH{=}CHCOOH$. (a) Rappresentatene la formula di struttura. (b) Identificate e denominate i gruppi funzionali della molecola.

I sei esercizi seguenti sono basati sull'«Interludio» a p. 881.

11.52 Perché gli idrocarburi con un numero di atomi di carbonio tra uno e quattro non sono adatti per le benzine?
11.53 Quali sono i maggiori problemi associati all'utilizzo del carbone come combustibile?
11.54 Il propene e il butene possono essere combinati attraverso il processo chiamato alchilazione formando una molecola lineare usata nelle benzine. Scrivete l'equazione chimica per la reazione.
11.55 Il composto $C_{18}H_{38}$ è una componente del petrolio combustibile che può essere trasformato in due composti adatti a essere utilizzati nelle benzine attraverso il processo di cracking. I composti hanno formula C_nH_{2n+2} e C_nH_{2n} con lo stesso valore di n. Ogni composto ha una catena lineare senza ramificazioni. Disegnate le possibili formule di struttura dei due composti e denominateli.
11.56 L'*aromatizzazione* è un processo utilizzato per migliorare la qualità delle benzine convertendo idrocarburi alifatici in aromatici. (a) Quando l'eptano viene trasformato in toluene si forma un coprodotto. Si tratta di una buona molecola combustibile o un inquinante? (b) Scrivete una reazione bilanciata per la conversione dell'eptano in toluene.
11.57 L'isomerizzazione è un processo utilizzato per migliorare la qualità della benzina trasformando catene lineari di idrocarburi in catene ramificate. Se l'ottano si isomerizza in un pentano ramificato si possono formare molte strutture isomeriche. (a) Disegnate le strutture di questi isomeri. (b) Uno di questi isomeri ha un atomo di carbonio chirale. Indicatelo con un asterisco.

FOCUS 11 Esercizi integrati

11.58 Un composto gassoso utilizzato nella produzione delle gomme da masticare e dei copertoni è stato analizzato per determinarne le proprietà e la tossicità.
(a) Quando 0,108 g del composto sono stati analizzati attraverso la combustione si sono prodotti 0,352 g di CO_2 e 0,109 di H_2O. Qual è la formula empirica del prodotto?
(b) La massa molare del composto è 54,09 $g{\cdot}mol^{-1}$. Qual è la formula molecolare del prodotto?
(c) Disegnate le formule di struttura di almeno sei isomeri del composto.
(d) Esponendo il composto all'idrogeno su catalizzatore la massa molare del prodotto di idrogenazione è 58,12 $g{\cdot}mol^{-1}$. Quale degli isomeri della parte (c) può essere escluso attraverso questa informazione?
(e) Una beuta di 2,45 L è stato riempito con il composto a 25 °C e 1,0 atm. Si è quindi pompato il bromuro di idrogeno nella beuta fino a raggiungere 5,00 atm. Il singolo prodotto è stato rimosso durante il processo e la reazione ha raggiunto la completezza. La pressione residua del solo HBr nella beuta a fine reazione è 2,0 atm. Qual è la formula molecolare del prodotto?
(f) Il prodotto in (e) ha tre isomeri strutturali, due dei quali sono isomeri ottici. Disegnate la formula di struttura di ognuno di essi e denotate con un asterisco l'atomo chirale.
(g) Identificate l'ibridizzazione di ogni atomo di carbonio del composto originale.
(h) Scrivete il nome del composto originale.

11.59 La riduzione dei rifiuti è uno dei principali obiettivi del movimento della chimica verde. In molte sintesi chimiche industriali, non tutti gli atomi richiesti dalla reazione si rinvengono nel prodotto desiderato. Alcuni infatti finiscono in sottoprodotti di scarto. L'«economia dell'atomo» consiste nell'impiegare il minor numero possibile di atomi per conseguire il prodotto finale e si esprime come percentuale utilizzando la formula: economia dell'atomo = (massa del prodotto desiderato che si ottiene)/(massa di tutti i reagenti consumati) × 100%.
(a) Considerate la seguente sintesi di $CH_3CH{=}CHCH_3$:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3CH_2O^- \xrightarrow{\text{etanolo}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2OH + Br^-$$

Identificate il tipo di reazione (sostituzione, eliminazione, addizione).
(b) Indicate il nome di ciascun reagente e prodotto organico.
(c) Lo ione $CH_3CH_2O^-$ funziona da nucleofilo, da elettrofilo o nessuno dei due?
(d) Calcolate l'economia dell'atomo per la reazione assumendo una resa del 100%.
(e) Una sintesi alternativa di $CH_3CH{=}CHCH_3$ è:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3O^- \xrightarrow{\text{metanolo}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3OH + Br^-$$

Calcolate l'economia dell'atomo per la reazione ipotizzando una resa del 100%.
(f) Un'altra sintesi alternativa di $CH_3CH{=}CHCH_3$ è:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3S^- \xrightarrow{\text{metantiolo}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3SH + Br^-$$

Calcolate l'economia dell'atomo per la reazione ipotizzando una resa del 100%.
(g) Quale delle tre sintesi genera la minore massa di rifiuti? Quale la maggiore?
(h) Supponete di eseguire ciascuna delle tre sintesi partendo da 50,0 g di $CH_3CH_2CHBrCH_3$ con il secondo reagente in eccesso e di ottenere le seguenti rese in $CH_3CH{=}CHCH_3$: (a) 16,2 g; (e) 15,4 g; (f) 13,1 g. Calcolate la resa percentuale e l'economia dell'atomo sperimentale per ciascuna reazione.
(i) Quale reazione suggerireste a un produttore? Spiegate il vostro ragionamento.

INTERLUDIO

I combustibili

Le fonti primarie di idrocarburi sono i combustibili fossili come il petrolio e il carbone. Gli idrocarburi alifatici si ottengono principalmente dal petrolio che è una miscela di idrocarburi alifatici e aromatici e qualche composto dello zolfo e dell'azoto. Il carbone è un'altra importante fonte di idrocarburi aromatici.

Benzine

Gli idrocarburi del petrolio si separano per distillazione frazionata (vedi la tabella)*. Il cherosene, un combustibile usato nei jet e nei motori diesel, contiene gli alcani con formule tra i C_{10} e i C_{16}. Gli oli lubrificanti sono miscele di alcani tra C_{17} e C_{22}. I membri più pesanti della serie includono le cere paraffiniche e l'asfalto. A ogni modo, l'uso principale del petrolio è la produzione di benzine e la loro frazione (idrocarburi da C_5 a C_{11}) è troppo ridotta per soddisfare la domanda. Inoltre gli alcani lineari sono cattive benzine. Il petrolio viene quindi raffinato per aumentare la loro quantità e qualità delle benzine.

Idrocarburi del petrolio

Idrocarburi	Punto di ebollizione/°C	Frazione
da C_1 a C_4	da −160 a 0	gas naturale e propano
da C_5 a C_{11}	da 30 a 200	benzine
da C_{12} a C_{16}	da 180 a 400	kerosene, oli combustibili
da C_{17} a C_{22}	da 350 in su	
da C_{23} a C_{34}	solidi a basso punto di fusione	lubrificanti cera paraffinica
da C_{35} in su	solidi cerosi	asfalto

Si può aumentare la quantità di benzine che possono essere ottenute dal petrolio attraverso il processo di *cracking*, rompendo lunghe catene di idrocarburi, e il processo di *alchilazione*, combinando piccole molecole e formandone di più grandi. Nel cracking, le frazioni meno volatili vengono esposte a un'alta temperatura in presenza di un catalizzatore, spesso una zeolite modificata (Capitolo 7E). Per esempio, gli oli combustibili possono essere trasformati in un miscuglio di isomeri dell'ottene e dell'ottano:

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow{\Delta,\ \text{catalizzatore}} C_8H_{16} + C_8H_{18}$$

Anche l'alchilazione necessita dell'utilizzo di un catalizzatore per formare le molecole desiderate. Per esempio l'ottano può essere formato a partire di una miscela di butano e butene:

$$C_4H_{10} + C_4H_8 \xrightarrow{\text{catalizzatore}} C_8H_{18}$$

La qualità delle benzine, che determina la qualità della combustione, si misura in *numero di ottani*. Per esempio la molecola lineare di ottano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$, brucia così male da aver un numero di ottani pari a −19. Tuttavia il suo isomero 2,2,4-trimetilpentano, chiamato isoottano, ha un numero di ottani pari a 100. Si può aumentare il numero di ottani aumentando la ramificazione delle molecole o aumentando legami insaturi e anelli. Nell'*isomerizzazione* idrocarburi con catene lineari vengono convertiti in idrocarburi ramificati. Per esempio:

$$CH_3(CH_2)_6CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$$

Nell'*aromatizzazione*, si converte un alcano in un arene:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ Cr_2O_3} CH_3C_6H_5 + 4\ H_2$$

Il prodotto di questa reazione, toluene (metilbenzene), ha un numero di ottani pari a 120.

La qualità delle benzine può essere migliorata anche aggiungendo etanolo, che ha un numero di ottani pari a 120. L'uso dell'etanolo ha permesso di ridurre la domanda di petrolio. A differenza del petrolio, di cui ci sono riserve limitate, l'etanolo è una risorsa rinnovabile di combustibile che può essere generata anno per anno (vedi Scheda 4D.1)

Carbone

Poiché le riserve di petrolio stanno diminuendo vi è sempre maggiore interesse in un migliore utilizzo del carbone. L'idea di un'automobile a carbone appare strana ma l'uso di benzine derivate dal carbone sembra una possibilità reale. Sfortunatamente l'uso sempre maggiore di carbone pone problematiche ambientali. Il carbone ha un rapporto idrogeno/carbonio inferiore al petrolio ed è più difficile da purificare, lavorare e trasportare. Nonostante sia il carbone sia il petrolio contribuiscano all'effetto serra, l'uso del carbone è potenzialmente più dannoso. Quando brucia esso produce una grande quantità di agenti inquinanti in forma di particolato (principalmente ceneri) e ossidi di zolfo e azoto. Molte ricerche si propongono di trasformare il carbone in combustibili più utili.

Il carbone contiene molti anelli aromatici ed è il prodotto finale della degradazione della vegetazione palustre in condizioni anaerobiche (con una quantità molto bassa di ossigeno). L'ossigeno e l'idrogeno vengono eliminati gradualmente nel processo di carbonificazione. Con l'avanzare di questo processo l'idrogeno viene rilasciato e si formano strutture aromatiche.

Quando il carbone viene distillato (distruggendolo), cioè scaldato in assenza di ossigeno così che si decomponga e vaporizzi, le sue grandi molecole piane si rompono formando frammenti che includono idrocarburi aromatici e loro derivati. Il *gas illuminante* (*coal gas*), che si sprigiona inizialmente, contiene monossido di carbonio, idrogeno, metano, e piccole quantità di altri gas. La miscela complessa che rimane viene chiamata *catrame*. Molti farmaci, coloranti e fertilizzanti vengono prodotti a partire dal catrame. Il benzene è il materiale grezzo di molte plastiche, detergenti e pesticidi. Il naftalene si usa nella produzione dell'indaco sintetico (il colorante dei blue jeans), l'ammoniaca si usa nei fertilizzanti e la pece, che contiene i catrami più pesanti, viene utilizzata per l'impermeabilizzazione e la protezione dalla ruggine. Il gas illuminante è anche il punto di partenza di un certo numero di combustibili alternativi come il metano e l'idrogeno o combustibili liquidi come l'etanolo. Questi combustibili sono molto richiesti perché bruciano in modo pulito senza quasi produrre inquinamento.

* La distillazione frazionata è discussa nel Capitolo 5C.

Indice analitico

F = Fondamenti
n = nota

A
abbassamento crioscopico, 415
– costante crioscopica, 415
– fattore di van't Hoff, 416
accelerazione, F10
– di gravità, F12
acciaio/i, 234, 758
– al cobalto, 760
– alnico, 760
– altoforno, 758
– inossidabile, 759
– produzione, 758
accumulatore al piombo, 622
accuratezza (misure), F10
acetato
– di benzile, 853
– di cellulosa, 416
– di etile, 852
acetilene, 133
acetiluri, 717
acetone, 395, 851
– entropia di vaporizzazione, 327
acidi e basi, F79-F84
– definizioni di Arrhenius, F80
– definizioni di Brønsted-Lowry, F80
– forti e deboli, F81
– in soluzione acquosa, F80
– neutralizzazione, F83
acidi e basi deboli, 489-499
– coppia coniugata acido-base, 492, 493
– – acido coniugato di una base forte, 492
– – base coniugata di un acido forte, 492
– – determinazione della forza di un acido o di una base, 493
– costante di acidità, 490
– – espressa come pK_a, 491
– costante di basicità, 491
– – espressa come pK_b, 491
– forza acida e struttura molecolare, 494
– – correlazione tra forza acida e numero di ossidazione, 497
– – correlazione tra forza acida ed elettronegatività, 495, 496
– – entalpia di trasferimento protonico degli acidi binari, 495
– – forza degli acidi carbossilici, 497
– – forza degli ossiacidi, 496
– – previsione della forza acida in base alla struttura molecolare, 498
acidi e basi, natura, 473-482
– idrossido metallico, calcolo della concentrazione degli ioni, 481
– ossido acido, 478
– ossido basico, 478
– scambio di protoni tra molecole di acqua, 479
– sostanze anfotere, 479
– teoria di Brønsted-Lowry, 473
– – acido coniugato, 475
– – acido debole, 474
– – acido forte, 474
– – base coniugata, 475
– – base debole, 475
– – base forte, 475
– teoria di Lewis, 476
– – acido di Lewis, 476
– – base di Lewis, 476
acidi e basi poliprotici, 513-523
– composizione e pH, 519
– concentrazione delle specie solute, 516
– – calcolo della concentrazione di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico, 516, 517
– soluzioni di acidi poliprotici, 513
– – costanti di acidità, 513
– – pH, 513
– soluzioni di sali degli acidi poliprotici, 514
– – calcolo del pH della soluzione di un sale anfiprotico, 515
– titolazione degli acidi poliprotici, 551
– variazioni con il pH delle specie presenti in una soluzione, 521
acidità, costante di, 490
acido/i, F36
– acetico, F39, F73, F80, F81, F82, 206, 489, 497, 531, 852
– – costante di acidità, 490
– – titolazione con idrossido di sodio, 544
– acetilsalicilico, 677
– adipico, 862
– aspartico, 869
– azotidrico, 722
– benzoico, nitrazione, 845
– borico, 707
– carbonico, 404, 489, 513
– – nell'acqua piovana, 519
– – nelle piogge acide, 520
– carbossilico/i, F39, 852
– – forza degli, 497
– cianidrico, 474
– cloridrico, F80, F81, F82, F83, 101, 102, 473, 478, 492
– coniugato, 475
– – di una base forte, 492
– cromico, 753
– debole, 474, *v. anche* acidi e basi deboli
– di Arrhenius, 474
– di Brønsted, 473
– di Lewis, 476
– e basi, *v.* acidi e basi
– formico, F39, 545, 548, 852
– forte, 474
– fosforico, 725
– fosforoso, 496, 725
– ipoalogenosi, 496, 740
– ipocloroso, 740
– metasilicico, 716
– monoprotico, F81
– nitrico, F82, F83, 725
– nitroso, 724
– nucleici, 872
– – DNA, 872, 873, 874
– – RNA, 872, 873, 874
– ortosilicico, 716
– ossalico, 553, 573
– perclorico, 741
– pirofosforico, 726
– polifosforici, 726
– poliprotico, F81, 513, *v. anche* acidi e basi poliprotici
– solfidrico, 733
– solforico, F81, F82, 84, 734
– solforoso, 734
– stearico, 401, 853
– tereftalico, 861
– xenico, 745
acidosi, 538
– metabolica, 538
– respiratoria, 538
acqua, 731
– comportamento da base di Lewis, 732
– di idratazione, F34
– diagramma di stato, 382, 385
– dura, 404
– molecola, 120
– – carattere polare, 199
– pesante, 820
– processi di purificazione, 731
– punto triplo, 383
– reattività, 732
– regia, 762
adattamento indotto, meccanismo di, 676
addizione elettrofila, 839
adenina, 872
adenosina difosfato (ADP), 370, 726
adenosina trifosfato (ATP), 106, 370, 726
ADP (adenosina difosfato), 370, 726
aerogel, 257
affinità elettronica, 61, 685
– correlazione con la forza acida, 495, 496
– periodicità, 61
– previsione dell'andamento, 62
AFM (microscopia a interazione atomica), 216
agente
– ossidante, F90
– riducente, F90
agitazione termica, F14
alanina, 854, 868
albero della gomma, 861
alcali, F79
alcalosi, 538
– metabolica, 538
– respiratoria, 538
alcani, F39, 827
– proprietà fisiche, 835
– sintesi, 839
– – reazione di eliminazione, 839
alcheni, F39, 828
– proprietà fisiche, 835
– reazione di addizione, 839
– – alogenazione, 840
– – idroalogenazione, 840
– sintesi, 839
– – deidroalogenazione, 839
alchilazione, 881
alchini, 828
alcol/li, F39, 849
– etilico, 849
– nomenclatura, 849
– primari, 849
– secondari, 849
– terziari, 849
aldeidi, 851
allotropi, 218
allume
– dei cartai, 708
– di ammonio, 708
– di potassio, 708
allumina, 706, 708
γ-allumina, 708
alluminato, 706
– di sodio, 479, 708
alluminio, 603, 706
– anodizzato, 603, 706
– composti, 708
alluminio(III), 236
alluminosilicati, 236
aloalcano/i, F39, 848
alogenazione, 840
alogeni, F22
alogenuri
– di azoto, 722
– di boro, 707
– di fosforo, 723
– di idrogeno, 739
Alzheimer, morbo di, 870
ambiente, 343
– in termodinamica, 261
– variazione di entropia dell'ambiente, 343, 344
americio
– americio-241, 814
– americio-244, 819
amianto, 236
amido, 871
amilopectina, 871
ammidi, 855
ammine, 853
– primarie, 853
– secondarie, 853
– terziarie, 853
amminoacidi, 854
– essenziali, 868
– naturali, 868
ammoniaca, F81, F82, 129, 474, 477, 489, 531, 697, 721, 882
– costante di basicità, 491
– produzione, 673
– reazione di formazione, 424, 453, 461
ampiezza dell'onda (radiazione elettromagnetica), 5
analisi
– chimica, F24, F76
– – gravimetrica, F76
– – qualitativa, F76
– – quantitativa. F76
– per combustione, F51, F111
– termica differenziale (DTA), 290
– volumetrica, F98
analita, F98, 541
andamento di legame, 686
Anderson, James, 671
anello benzenico, 826, 827, 842
– denominazione delle posizioni, 842
– – nomenclatura sistematica (numerica), 842
– – nomenclatura tradizionale, 842
– – – *meta*, 842
– – – *orto*, 842
– – – *para*, 842
anemia perniciosa, 766
anfiprotica, sostanza, 479
anfotere/i, 688
– sostanze, 479
angoli di legame, 110
anidride/i
– acide, 688
– formale, 688
anione/i, F25
– alluminato, 479
– ciclopentadienuro, 721
– comuni e acidi loro progenitori, F33
– denominazione, F32
anodo, 580
– sacrificale, 604
antimonio, 720
antiossidante/i, 94
– nella dieta alimentare, 95
antiparticelle, 797
antracene, 842
apatiti, 720
approssimazione dello stato stazionario, 652
aragonite, 237
areni, 842
argento, 762
– metallico, 220
argilla, 257
argon, 744, 809
– argon-40, 814
– configurazione elettronica, 49
aria, inquinamento, 520
arili, 842
aromatizzazione, 881
Arrhenius, Svante, F80, 660
– acido di, 474
– base di, 474
– comportamento di, 661
– definizioni di acidi e basi, F80
– equazione di, 660
– parametri di, 660
arricchimento dell'uranio, 821
arsenico, 676, 720
– configurazione elettronica, 49
arteriosclerosi, 853
aspartame, 869
aspirina, 677
assetto elettronico di una molecola, 112
assorbanza, 784
atmosfera (atm), 160
atomo/i, F17
– di idrogeno, 31-42
– – acido, 473
– – funzione d'onda, 33, 34
– – – angolare, 33
– – – radiale, 33
– – livelli energetici permessi per l'elettrone, 31
– – momento angolare orbitale, 35
– – numero quantico
– – – di momento angolare orbitale, 34
– – – magnetico, 35
– – – di spin, 40
– – – principale, 32
– – orbitale/i, 32, 35
– – – *d*, 35
– – – degeneri, 35
– – – *f*, 35
– – – forma, 36
– – – funzione di distribuzione radiale, 37
– – – orbitali *d*, 39
– – – orbitali *f*, 39
– – – orbitali *p*, 38
– – – orbitali *s*, 36, 38
– – – superficie di contorno, 38
– – – *ns*, 36
– – – *p*, 35
– – – *s*, 35
– – spin elettronico, 40
– – – scoperta, 41
– – struttura elettronica, 40
– ipotesi atomica di Dalton, F17
– modello nucleare, F18
– – elettroni, F18
– – isotopi, F20
– – neutroni, F20
– – nucleo, F18
– – nucleoni, F20
– – numero atomico, F18
– – numero di massa, F20
– – protoni, F18
– multielettronici, 44-51
– – configurazione elettronica, 46
– – – e tavola periodica, 48, 49
– – – guscio di valenza, 48
– – – previsione, 50
– – – principio di Aufbau, 47
– – – principio di esclusione di Pauli, 46
– – – regola di Hund, 48
– – – stato eccitato, 48
– – energia degli orbitali, 44
– – – carica nucleare effettiva, 45
– osservazione, 1-9
– – modello nucleare, *v.* atomo/i, modello nucleare
– – radiazione elettromagnetica, *v.* radiazione elettromagnetica
– – spettri atomici, *v.* spettri atomici
ATP (adenosina trifosfato), 106, 370, 726
attinidi, F21, 65, 750
attinoidi, F21, 65, 750
attività
– di un campione (decadimento nucleare), 809
– di una sostanza, 427
– ottica, 774
– – valutazione, 774
attosecondo, 628
Aufbau, principio di, 47
autoassemblaggio
– delle molecole, 713
– dinamico, 713
– statico, 713
autoprotolisi, 480
– costante di, 480
– e pH, 524-528
– – soluzioni molto diluite di acidi deboli, 526
– – – calcolo del pH, 526
– – – – nei casi in cui si deve considerare l'autoprotolisi dell'acqua, 527
– – soluzioni molto diluite di acidi e di basi forti, 524
– – – calcolo del pH di una soluzione molto diluita di un acido forte, 525

Avogadro, Amedeo, F42, 163, 165
– costante di, F42
– numero di, F43
– principio di, 165
avvelenamento
– da piombo, 771
– di un catalizzatore, 675
azeotropo, 394
– di massimo, 395
– di minimo, 395
azide di piombo, 179
azione
– capillare, 211
– di massa, legge dell', 426
– tampone, 530
p-azossianisolo, 211
azoto, 719
– azoto-14, 804
– composti, 721
– – alogenuri, 722
– – ammoniaca, 721
– – idrazina, 722
– – nitruri, 722
– – ossidi e ossiacidi, 723
– configurazione elettronica, 48
– molecola, 126
– spettro fotoelettronico, 140
– trasformazione in ammoniaca, 340
– variazione di entropia
– – dovuta a un aumento della temperatura, 322
– – in una espansione isoterma, 320
azoturo di sodio, 722

B

Balmer, Joseph, 6
– serie di, 7
banda
– di conduzione, 241
– di stabilità, 801
– di valenza, 241
bar, 160
bario, 701
barometro, 158
barre di controllo, 820
base
– coniugata, 475
– – di un acido forte, 492
– debole, 475, *v. anche* acidi e basi deboli
– di Arrhenius, 474
– di Brønsted, 473
– di Lewis, 476
– forte, 475
– poliprotica, 513, *v. anche* acidi e basi poliprotici
basi, *v.* acidi e basi
basicità, costante di, 491
batteria/e, 579
– al nichel cadmio, 760
bauxite, 706
Bayer, processo, 706
becquerel (Bq), 809
Becquerel, Henri, 796, 810
Beer, legge di, 784
benzaldeide, 851
benzene, F38, 89, 294, 390, 391, 393, 394, 395, 826, 842, 882
– ibrido di risonanza, 89
– nitrazione, 844
– struttura di Kekulé, 89, 132
– struttura secondo la teoria degli orbitali molecolari, 146
benzina/e, 294, 881
– produzione, 881
– qualità, 881
berillio, 700
– composti, 702
– configurazione elettronica, 47
berillo, 700
bicarbonato, 404
– di sodio, 698
biciclopentadienilferro(0), 771
bifluoruro di xenon, 744
Big Bang, 803
bilancia di Gouy, 143
bilanciamento
– delle equazioni chimiche, F68
– delle equazioni redox semplici, F92
bilancio
– di carica, 524
– di materia, 524
biodiesel, 299
bioenergetica, 359
biologia molecolare, F4
bioluminescenza, 244
biradicali, 94
bismuto, 720
bisolfiti, 734
bisturi gamma, 804
blocchi (tavola periodica), F21, 53
blocco *d*
– andamenti periodici degli elementi, 750-754
– – proprietà chimiche, 752
– – proprietà fisiche, 750
– elementi, 755-764
– – argento, 762
– – cadmio, 763
– – cobalto, 760
– – cromo, 756
– – ferro, 758
– – manganese, 757
– – mercurio, 763
– – nichel, 760
– – oro, 762
– – rame, 761
– – scandio, 755
– – titanio, 755
– – vanadio, 755
– – zinco, 763
Bohr, Niels
– condizione della frequenza di, 17
– raggio di, 33
Boltzmann, Ludwig, 11, 330
– costante di, 330
– distribuzione di, 664
– formula di, 330
bomba
– calorimetrica, 272
– nucleare, 812
borace, 705
borani, 709
Borazon, 708
Born-Haber, ciclo di, 311
– applicazione al calcolo dell'entropia reticolare, 312
Born, Max, 24
– interpretazione della funzione d'onda, 24
boro, 98, 705
– alogenuri, 707
– borani, 709
– boro-10, 805
– boroidruri, 709
– boruri, 710
– configurazione elettronica, 47
– forme allotropiche, 706
– trivalenza, 128
boroidruro/i, 709
– di sodio, 709
boruri, 710
Bosch, Carl, 453
Boyle, Robert, 163
– leggi di, 163
Bravais, reticoli di, 224
briostatina 1, 111
bromo, F86, 668, 672, 738, 840
– ossidazione, F86
bromobenzene, 843
bromoetano, 661
bromometano, 849
bromurazione dell'etene, 840
Brønsted-Lowry, F80
– definizione di acidi e basi, F80
– teoria di, 473
– – acido coniugato, 475
– – acido debole, 474
– – acido forte, 474
– – base coniugata, 475
– – base debole, 475
– – base forte, 475
Brønsted, Johannes, F80, 473
– acido di, 473
– base di, 473
bronzo, 234, 715, 761
– al manganese, 757
buckminsterfullerene, 712, 713
1,3-butadiene, 828
butano, 826, 828, 832
1-butene, 828
2-butene, 828

C

cadaverina, 854
cadmio, 763
caduta libera, F12
calcare, 700
calce, 758
– spenta, 701, 703
– viva, 703, 758
calcestruzzo, 237
calcio, 701
– composti, 703
– configurazione elettronica, 49
calcite, 237, 700
calcogeni, 728
calcopirite, 761
calore, 268-273
– dal punto di vista molecolare, 279
– definizione, 268
– determinazione della variazione di energia interna durante una reazione, 273
– misura, 269
– necessario a generare un innalzamento di temperatura, 271
– trasferimento a pressione costante, 283
– trasferito durante l'espansione di un gas ideale, 277
caloria (cal), 268
caloria nutrizionale (Cal), 268
calorico, 261
calorimetria differenziale a scansione (DSC), 291
calorimetro, 272
campioni di materia, F3
– proprietà estensive, F8
– proprietà intensive, F8
campo
– cristallino, teoria del, 778
– – separazione del campo dei ligandi, 779
– – – determinazione, 779
– dei ligandi, teoria del, 787
– elettrico, F13
– elettromagnetico, F13
– magnetico, F13
caolinite, 257
caolino, 257
capacità termica, 269
– a pressione costante, 285
– a volume costante, 284
– interpretazione molecolare, 285
– molare, 270
– specifica, 270
carattere magnetico di un campione, determinazione, 143
carboidrati, 871
carbonato
– basico di rame, 761
– di ammonio, 84, 721
– di calcio, 236, 404, 703
– – reazione di decomposizione, 458, 459
– di litio, 698
– di sodio, 401
– – decaidrato, 698
– di zinco, 567
carbone, 881
carbonio, 711, 712
– attivo, 712
– carbonio-12, F41, F42, 812
– carbonio-14, 812
– – datazione con, 812
– – – applicazione, 813
– composti, 715, 717
– – carburi, 717
– – ossidi, 715
– configurazione elettronica, 47
– conversione da grafite in diamante, 304
– forme allotropiche, 712
– legame carbonio-carbonio, 132, 133
– nanotubi, 713
– ossidazione della grafite a diossido di carbonio, 301
– tetravalenza, 127
carborundum, 717
carbossilato, 400
carburo/i, 717
– covalenti, 717
– di silicio, 717
– interstiziali, 717
– salini, 717
carica/he
– elettrica fondamentale, F13
– fondamentale, 3
– formale di un atomo, 90
– nucleare effettiva, 45
– parziali, 102
carie dentarie, 704
carnallite, 699
Carnot, Sadi, 261
carta all'indicatore universale, 486
carvone, 834, 851
cassiterite, 715
catalisi, *v.* catalizzatore/i
catalizzatore/i, F67, 670-677
– avvelenamento, 675
– determinazione dell'effetto sulla velocità di reazione, 673
– di Ziegler-Natta, 860
– eterogeneo, 673
– funzionamento, 670
– industriali, 674
– microporosi, 674
– omogeneo, 670
catastrofe ultravioletta, 13
cationе/i, F25
– denominazione, F32
– potassio, 699
catodo, 2, 580
catrame, 882
cattura elettronica, 798
cella/e
– a biocombustibile, 621
– a combustibile, 621
– – idrogeno-ossigeno (Space Shuttle), F95
– a concentrazione, 599
– a ioni di litio, 622
– a secco, 620
– a sodio-zolfo, 622
– acido-piombo, 622
– ad argento, 620
– alcalina, 620
– Daniell, 580, 583, 584, 585
– di impiego pratico, 620
– elementare, 223
– elettrochimica, 579
– elettrolitiche, 607
– galvaniche, 579-587
– – energia libera di reazione, 581
– – – calcolo, 582
– – notazione delle celle, 584
– – – diagramma di cella, 584
– – potenziale di cella, 581
– – – misura, 583
– – – standard, 583
– – reazione di cella, 585
– – – formulazione corrispondente a un dato diagramma di cella, 586
– – – scrittura della, 586
– – struttura, 579
– nichel-idruro metallico (NiMH), 622
– primaria, 620
cellule
– biologiche e osmosi, 417
– HeLa, 27
cellulosa, 871
cemento, 237
ceramica, 257
cerio, configurazione elettronica, 49
cerotti transdermici, 418
cesio, 695
CFC (clorofluorocarburi), 671
Charles, Jacques, 163, 164
– leggi di, 164
chelato, 771
chemiluminescenza, 244, 720
Chernobyl, incidente nucleare, 812
cherosene, 881
chetoni, 851
chimica
– branche, F4
– e società, F1
– introduzione, F1-F5
– livello macroscopico, F2
– livello microscopico, F2
– livello simbolico, F2
– metodologie, F2
– verde, F4
cianuro
– di idrogeno, 474
– di sodio, 762
ciclo di Born-Haber, 311
– applicazione al calcolo dell'entropia reticolare, 312
cicloalcani, 828
cicloesano, 828
ciclopropano, 640, 828
cifre significative (misure), F9
cinabro, 730, 763
cinnamaldeide, 851
citosina, 872
clatrati, 734
Claus, processo, 730
Clausius, disuguaglianza di, 346
Clausius-Clapeyron, equazione di, 377
clorato
– di potassio, 741
– di sodio, 741
cloro, 738
– molecola, 101
cloroetano, 840
clorofilla, 703
clorofluorocarburi (CFC), 671
cloroformio, 395
clorometano, F39, 200
cloruro
– d'argento, 560, 562
– di alluminio, 99, 709
– di ammonio, 476
– di berillio, 112, 702
– di cesio, 228
– – struttura tipo, 228
– di ferro(II), 738
– di ferro(III), 738
– di idrogeno, F73, 473, 840
– – composizione di equilibrio, 443
– – reazione di formazione, 442
– di magnesio, F86, 703
– di polivinile, 859
– di sodio, F25, F26, F29, F73, F74, F83, 227, 698
– – entalpia
– – – di dissoluzione limite, 404
– – – di idratazione, 403
– – – reticolare, 403
– – struttura, 227
– di titanio(IV), 756
– di vinile, 859
coagulazione, 731
coal gas, 882
cobalammina, 766
cobalto, 760, 766
– cobalto-59, 805
– cobalto-60, 804, 805
coefficiente/i
– di assorbimento molare, 784
– stechiometrico, F67
– viriali, 193
coenzima Q, 95
coke, 712, 758
colloidi, 405
– idrofili, 406
– idrofobi, 406
colori complementari, 783
combinazione lineare di orbitali atomici (LCAO), 137
combustibili, 881
– alternativi, 298
– – biodiesel, 299
– – etanolo, 299
– – idrogeno, 298
– – metano, 299
– benzine, 881
– – produzione, 881
– – qualità, 881
– calcolo del calore prodotto, 300
– carbone, 881
– fossili, 690
– rinnovabili, 298
combustione, 294
Comitato Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici, 691
complesso/i, 765, 766
– achirali, 774
– ad alto spin, 782

– assorbanza, 784
–– coefficiente di assorbimento molare, 784
– attivato, 667
– chirale, 774
– colore, 783
– composto sandwich, 771
– denominazione, 768, 769
– determinazione della costante di formazione per un complesso di un metallo del blocco *d*, 784
– di coordinazione, 561
– legge di Beer, 784
– metalloceni, 771
– ottaedrici, 770
– previsione della configurazione elettronica, 781
– proprietà magnetiche, 785
–– previsione, 786
– quadrato planare, 771
– serie spettrochimica, 780
– teoria del campo cristallino, 778
–– separazione del campo dei ligandi, 779
––– determinazione, 779
– teoria del campo dei ligandi, 787
– tetraedrico, 770
comportamento di Arrhenius, 661
composizione costante, legge della, F3
composizione percentuale in massa, F51
composto/i, F24–F30
– aromatici, F39
– binario, F24
– di coordinazione, 765–776
–– complesso/i, 766
––– achirali, 774
––– chirale, 774
––– composto sandwich, 771
––– denominazione, 768, 769
––– metalloceni, 771
––– ottaedrici, 770
––– quadrato planare, 771
––– tetraedrico, 770
–– isomeri, 772
––– *cis*, 774
––– di coordinazione, 773
––– di idratazione, 772
––– di ionizzazione, 772
––– di legame, 773
––– di struttura, 772, 773
––– geometrici, 774
––– ottici, 774
–––– riconoscimento, 775
––– stereoisomeri, 772, 773
––– *trans*, 774
– inorganici, F24
– ionico/i, F25, F26
–– binari, F29
–– comuni, solubilità nell'acqua, F76
–– denominazione, F33
–– unità formula, F29
– ipervalente/i, 96, 147
– molecolari, F25
–– formula, F25
––– chimica, F25
––– di struttura, F25
––– molecolare, F25
–– inorganici, denominazione, F35
–– modello a spazio pieno, F26
–– modello ball-and-stick (a sfere e aste), F26
–– organici comuni, denominazione, F38
–– struttura per segmenti, F26
– organici, F24
– termodinamicamente instabile, 357
–– inerte, 357
–– labile, 357
–– non labile, 357
– termodinamicamente stabile, 357
compressione, 157
concentrazione
– formale di un acido, 501
– iniziale di un acido, 501
– molare, F59, 409
condensatore, F59
condizione della frequenza di Bohr, 17
conduttori metallici, 240
conduzione dell'elettricità nei solidi, 240
– banda di conduzione, 241
– conduttori metallici, 240
– conduzione elettronica, 240
– conduzione ionica, 240
– elettrolita solido, 240
– isolante, 240
– semiconduttori, 240
– superconduttori, 240
confinamento quantico, 27
confini di fase, 382
congelamento, 289, 381
– entalpia di, 289
– punto di congelamento normale, 381
– temperatura di, 381
congeneri, 686
connettività, 831
conservazione dell'energia, legge, F14
contatore
– a scintillazione, 810
– Geiger, 809, 810
contrazione lantanidica, 751
conversione delle unità di misura, F7
Cooper, coppie di, 243
coordinate sferiche polari, 33
coordinazione
– composti di, *v.* composti di coordinazione
– numero di, 767
– sfera di, 766
copolimeri, 864
– a blocchi, 864
– a innesto, 864
– random, 864
coppia/e
– coniugata acido-base, 492
–– acido coniugato di una base forte, 492
–– base coniugata di un acido forte, 492
– di Cooper, 243
– redox, 571
– solitaria
–– assiale, 118
–– di elettroni, 82
–– equatoriale, 118
corindone, 257
corpo nero, 11
– radiazione di, 11
corrente elettrica, 240
corrosione, 602
– protezioni dalla, 603
costante/i
– cinetica, 630
– crioscopica, 415
– dei gas, 166
– di acidità, 490
– di autoprotolisi, 480
– di Avogadro, F42
– di basicità, 491
– di Boltzmann, 330
– di decadimento, 811
– di equilibrio, 426–441
–– e potenziali standard, 596
––– calcolo delle costanti di equilibrio dai dati elettrochimici, 596
–– espressione dipendente dalla forma dell'equazione chimica, 437
–– espressione in funzione della concentrazione molare dei gas, 438
–– espressione per un'equazione chimica somma di due o più equazioni, 438
–– giustificazione cinetica, 430
–– giustificazione termodinamica, 430
–– legame con l'energia libera standard, 433
–– valori per varie reazioni al variare della temperatura, 429
– di Faraday, 581
– di formazione, 561
– di Henry, 401
– di Madelung, 79
– di massa atomica, 817
– di Planck, 13
– di Rydberg, 7
– dielettrica nel vuoto, F13
coulomb, 581
Coulomb, energia potenziale di, F13
covalenza variabile, 96
cracking, 881
Creutzfeld-Jakob, morbo di, 870
criogenia, 743
criolite, 610, 706, 737
crioscopia, 416
cripton, 744
cristalli liquidi, 211
– colesterici, 213
– liotropici, 212
– termotropici, 212
cristallizzazione, F57
cristobalite, 235
cromato
– d'argento, 557
– di sodio, 757
cromatografia, F58
cromite, 756
cromo, 603, 756
– configurazione elettronica, 49
– ossidi, 753
Crutzen, Paul, 671
cupronichel, 760
curie (Ci), 810
Curie, Marie Sklodowska, 796
Curie, Pierre, 796
curva/e
– del pH, 541
– di riscaldamento, 290
– limite, 382

D

Dacron, 861
Dalton, John, F17, 2, 174
– ipotesi atomica, F17
Daniell, John, 580
– cella, 580, 583, 584, 585
darmstadzio, 806
datazione
– al radiocarbonio, 812
–– applicazione, 813
– dei reperti archeologici, 812
– isotopica, 812
dati, F3
Davisson, Clinton, 19
de Broglie, Louis, 18
– relazione di, 18
debye (D), 102
decaborano, 709, 710
decadimento
– esponenziale, 639
– nucleare, 802, 809
–– datazione al radiocarbonio, 812
––– applicazione, 813
–– datazione isotopica, 812
–– legge del decadimento radioattivo, 811
––– applicazione, 811
–– tempo di dimezzamento, 811
–– velocità di, 809, 811
– radioattivo, 796–806, 811
–– decadimento nucleare, 802
–– legge del, 811
––– applicazione, 811
––– costante di, 811
–– nucleosintesi, 803
–– prove sperimentali, 796
––– radiazione α, 796, 797
––– radiazione β, 796, 797
––– radiazione γ, 796, 797
–– reazioni nucleari, 798
––– determinazione del prodotto della cattura elettronica e dell'emissione di un positrone, 799
–– stabilità nucleare, 800
decantazione, F58
deidroalogenazione, 839
denaturazione, 870
denominazione dei composti, *v.* nomenclatura dei composti
densità, F7, F8
– di entalpia, 298
– di un gas, 170
–– calcolo della massa molare, 170
dentifrici fluorurati, 704
deossiribosio, 872
deprotonata, forma, 473
deprotonazione, F81
– percentuale di, 501
deuterio, F20
diagramma
– dei livelli energetici degli orbitali molecolari, 138
– di cella, 584
– di fase, 381
– di stato, 381
diamagnetica, sostanza, 143
diamante/i, 218, 219, 712, 713
– sintetici industriali, 219
1,6-diamminoesano, 862
diborano, 146, 147, 709, 710
1,2-dibromopropano, 314
1,2-diclorobenzene, 89
o-diclorobenzene, 201
p-diclorobenzene, 201
1,2-dicloroetano, 840
cis-dicloroetene, 120
trans-dicloroetene, 120
1,2-diclorofluoroetano, 848
dicloruro di istidina, 552
– titolazione con idrossido di sodio, 552
didemnina-C, 111
diffrazione, 17
– figura di, 17
diffusione (gas), 182
diluizione (soluzioni), F62
dimeri, 99, 206
dimetil etere, 375
dimetilammina, 854
dimetilmercurio(0), 771
2,2-dimetilpropano, 204
dinamite, 722
1,2-dinitrobenzene, 842
orto-dinitrobenzene, 842
diodi
– luminosi (LED), 245
– organici luminosi (OLED), 245
diolo, 850
diossido
– di azoto, 116, 651, 652, 724
– di carbonio, 90, 113, 120, 404, 478, 712, 715, 758, 759, 761
–– concentrazione atmosferica, 513
–– diagramma di stato, 382
–– ed effetto serra, 691, 692
– di cloro, 741
– di manganese, 757
– di silicio, 220, 712
– di zolfo, 118, 633, 733, 741
–– emissioni in atmosfera, 734
–– nelle piogge acide, 521
dipeptide, 869
dipolo
– elettrico, 102
– forze dipolo-dipolo, 200
– forze dipolo-ione, 199
– interazione dipolo-dipolo, 201
–– istantaneo, 201
– interazione dipolo-ione, 200
– istantaneo, momento, 202
disordine
– ed entropia, 318
– posizionale, 319
– termico, 321
dispositivo superconduttore a interferenza quantica (SQUID), 143
dissoluzione, 402
– entalpia di, 402
– limite, entalpia di, 402
distillato, 393
distillazione, F59, 393
– frazionata, 394
distribuzione
– di Boltzmann, 664
– di Maxwell delle velocità, 664
disuguaglianza di Clausius, 346
DNA, 872, 873, 874
dolomite, 700, 701
domini, 246
doppietto, 72
dose
– assorbita, 809
– di radiazione assorbita (rad), 809
– equivalente, 809
dosimetri, 810
Dow, processo, 607
Downs, processo, 612, 695
drogaggio, 242
DSC (calorimetria differenziale a scansione), 291
DTA (analisi termica differenziale), 290
dualismo onda-particella, 17
duttilità, 221

E

ebanite, 866
ebollizione, 378
– punto di ebollizione normale, 378
–– calcolo, 379
EDTA (etilendiamminotetracetato), 771
effetto/i
– biologici della radiazione nucleare, 808
–– dose assorbita, 809
–– dose equivalente, 809
–– efficacia biologica relativa, 809
–– potere penetrante delle radiazioni α, β e γ, 808
–– radiazione di fondo, 809
– della coppia inerte, 63
– dello ione in comune, 559
–– calcolo, 560
– fotoelettrico, 13
–– interpretazione di Einstein, 14, 15
– Joule-Thomson, 196
– serra, 691
–– principali gas a, 691
– tunnel, 216
efficacia biologica relativa, 809
effusione (gas), 182
– legge di Graham, 182, 821
– velocità di, 182
Einstein, Albert, 14, 816
– equazione di, 816, 818
– equivalenza massa-energia, 816
– interpretazione dell'effetto fotoelettrico, 14, 15
– teoria della relatività, 816
elastomeri, 866
elemento/i, F17, F21
– metalli, F22
– metalloidi, F22
– nomi e simboli, F21
– non metalli, F22
– proprietà generali, 63
– tavola periodica, F21
–– blocchi, F21
–– gruppi, F21
––– principali, F21
–– periodi, F21
– transmeitnerici, 805
– transuranici, 805
elettrodeposizione cationica, 604
elettrodo/i, 580
– a calomelano, 601
– a idrogeno, 580
– a vetro, 601
– ione-selettivi, 601
– standard a idrogeno (SHE), 590
elettrofilo, 840
elettrolisi, 607–613
– applicazioni, 612
– celle elettrolitiche, 607
–– stabilire quali specie sono destinate a prodursi a un elettrodo, 608

– legge di Faraday, 609
– prodotti, 609
– – calcolo del tempo necessario a produrre una data massa di prodotto, 611
– – calcolo della quantità di prodotto formato per elettrolisi, 610
– – previsione del risultato dell'elettrolisi, 610
elettrolita/i, F72, 580
– deboli, F73
– forti, F73
– solido, 240
elettroluminescenza, 868
elettrone/i, F18, 2
– carattere ondulatorio, 19
– carica elettrica, F13, 3
– di valenza, 46
– livelli energetici, 8
– probabilità di trovarlo in una certa posizione, 36
– transizione fra livelli energetici, 8
elettronegatività, 102, 686
– correlazione con la forza acida, 495, 496
– secondo Mulliken, 102
– secondo Pauling, 102
elettroni, 797
– delocalizzati, 87
elettronvolt, 59
α-elica, 869
elio, 743
ematite, 758
emoglobina, 470, 759, 765
emulsione/i, 405
– solida, 406
enantiomeri, 774, 833, 834
energia, F11, 262
– al punto zero, 29
– chimica, F14
– cinetica, F11
– del moto termico, 279
– di attivazione, 660
– – misura, 661
– di dissociazione, 140
– di ionizzazione, 32, 59, 685
– – prima, 59
– – – periodicità, 59, 60
– – seconda, 59, 60
– di legame nucleare, 816
– – calcolo, 817
– – per nucleone, 818
– di promozione, 127
– interna, 262, 275–281
– – calcolo della variazione durante l'espansione di un gas ideale, 277
– – funzioni di stato, 276
– – prima legge della termodinamica, 259, 275
– legge di conservazione, F14
– libera di Gibbs, 352–362
– – definizione, 352
– – di reazione, 355
– – e lavoro non espansivo, 358
– – e vita, 370
– – effetto della temperatura, 360
– – – calcolo della temperatura alla quale una reazione endotermica diventa spontanea, 361
– – spontaneità di un processo, 353
– – standard di formazione, 356
– – – calcolo dai dati di entalpia ed entropia, 356
– – standard di reazione, 355
– – – calcolo, 358
– libera di reazione, 581
– – calcolo, 582
– nucleare, 816–822
– – chimica, 821
– – – arricchimento dell'uranio, 821
– – – trattamento delle scorie nucleari, 821
– – produzione, 818
– – – fissione nucleare, 818
– – – – calcolo dell'energia liberata, 818
– – – – indotta, 819
– – – – spontanea, 819
– – – fusione nucleare, 818, 820
– – trasformazioni massa-energia, 816
– – – energia di legame nucleare, 816
– – – – calcolo, 817
– – – – per nucleone, 818
– potenziale, F11
– – di Coulomb, F13
– – elettrostatica tra due ioni, 77
– – gravitazionale, F11
– – molecolare, 199
– quantizzata di una particella, 26, *v. anche* quantizzazione dell'energia
– reticolare, 76
– rotazionale, 280
– specifica, 620
– termica, F14, 279
– totale, F14
– traslazionale, 279
– vibrazionale, 280
entalpia, 283–316
– calcolo delle variazioni di entalpia in seguito al riscaldamento di un gas ideale, 286
– curve di riscaldamento, 290
– definizione, 283
– densità di, 298
– di cattura elettronica, 311
– di congelamento, 289
– di dissoluzione, 402
– – limite, 402
– di fusione, 289
– di idratazione, 403
– di ionizzazione, 311
– di legame, 313
– – impiego per la stima dell'entalpia di reazione, 314
– – media, 314
– di mescolamento, 394
– di reazione, 294
– – combinazioni di, 301
– – interpretazione in base ai dati sperimentali, 294
– – relazione tra ΔH e ΔU, 295
– – variazione con la temperatura, 307
– – – legge di Kirchhoff, 307
– di sublimazione, 289
– di trasferimento protonico degli acidi binari, 495
– di trasformazioni fisiche, 288
– di vaporizzazione, 288
– reticolare, 311
– specifica, 298
– standard
– – di combustione, 298
– – di formazione, 303
– – – applicazione al calcolo dell'entalpia standard di reazione, 305
– – – deduzione dalle entalpie di combustione, 305
– – di reazione, 297
entropia, 317–350
– calcolo della variazione entropica
– – conseguente al riscaldamento di un sistema, 318
– – dovuta a un aumento della temperatura, 322
– – dovuta a un cambiamento di temperatura e di volume, 323
– – dovuta all'espansione isoterma di un gas, 320
– di fusione, 326
– di vaporizzazione, 325
– – calcolo a temperature diverse dal punto di ebollizione, 327
– disuguaglianza di Clausius, 346
– e disordine, 318
– e stato fisico, 324
– e temperatura, 321
– e volume, 319
– equivalenza tra entropia statistica ed entropia termodinamica, 333
– formula di Boltzmann, 330
– interpretazione molecolare, 330–335
– – entropia residua, 332
– – – interpretazione con la formula di Boltzmann, 332
– – entropia statistica, 330
– – – calcolo, 331
– – equivalenza tra entropia statistica ed entropia termodinamica, 333
– – formula di Boltzmann, 330
– residua, 332
– – interpretazione con la formula di Boltzmann, 332
– seconda legge della termodinamica, 260, 318
– standard
– – di reazione, 340
– – di vaporizzazione, 325
– – molare, 336
– statistica, 330
– – calcolo, 331
– terza legge della termodinamica, 260, 336
– trasformazioni spontanee, 317
– variazione complessiva di entropia, 345
– – per l'espansione di un gas ideale, 347
enzimi, 111, 675
EPR (risonanza paramagnetica elettronica), 41
equazione/i
– chimica/he, F66–F70
– – bilanciamento, F68
– – bilanciata, F67
– – simboli nelle reazioni chimiche, F66
– di Arrhenius, 660
– di Clausius–Clapeyron, 377
– di Henderson–Hasselbalch, 535
– di Nernst, 598
– – applicazione al calcolo della concentrazione, 600
– – applicazione alla previsione del potenziale di cella, 599
– di Schrödinger, 25
– – atomi multielettronici, 44
– – atomo di idrogeno, 31
– – interpretazione di Born della, 24
– di stato, 166
– di van der Waals, 193
– – calcolo della pressione di un gas reale, 195
– – parametri di, 193
– di van't Hoff, 419, 460
– ionica completa, F74
– ionica netta, F76
– nucleare, 799
– redox semplici, bilanciamento, F92
– scheletro, F67
– termochimica, 294
– viriale, 193
– – coefficienti viriali, 193
equilibri
– eterogenei, 428
– omogenei, 428
equilibri di fase nei sistemi a due componenti, 388–396
– azeotropo, 394
– – di massimo, 395
– – di minimo, 395
– distillazione, 393
– – frazionata, 394
– legge di Raoult, 388
– – applicazione, 389
– miscugli liquidi binari, 391
– – calcolo della pressione di vapore in un miscuglio liquido binario, 393
– – previsione della pressione di vapore in un miscuglio di liquidi volatili, 391
– pressione di vapore nei miscugli, 388
equilibri di fase nei sistemi a un solo componente, 381–386
– congelamento, 381
– – punto di congelamento normale, 381
– diagramma di stato, 381
– – acqua, 382, 385
– – diossido di carbonio, 382
– – interpretazione, 384
– – zolfo, 382
– fluido supercritico, 386
– fusione, 381
– – punto di fusione normale, 381
– pressione critica, 385
– punto critico, 385
– punto triplo, 383
– temperatura critica, 385
equilibri di solubilità, 557–563
– effetto dello ione in comune, 559
– – calcolo, 560
– formazione di ioni complessi, 561
– – calcolo della solubilità molare, 562
– prodotto di solubilità, 557
– – calcolo, 557
– solubilità molare, 557
– – calcolo del prodotto di solubilità, 558
equilibrio, 349
– chimico, *v.* equilibrio chimico
– dinamico, 349
– meccanico, 349
– termico, 270, 349
equilibrio chimico, 349, 424–434, 442–450
– calcolo della composizione di equilibrio
– – per approssimazione, 446
– – risolvendo un'equazione di secondo grado, 448
– – utilizzando una tabella di equilibrio, 446
– costante di equilibrio, *v.* costante di equilibrio
– descrizione termodinamica, 431
– – legame tra energia libera standard e costante di equilibrio, 433
– – quoziente di reazione, 430, 432
– – – e calcolo dell'energia libera di reazione, 432
– legge dell'azione di massa, 426
– reversibilità delle reazioni, 424
– – natura dinamica dell'equilibrio, 425
– risposta alle variazioni delle condizioni, 453–462
– – aggiunta e sottrazione di reagenti, 453
– – – calcolo della composizione di equilibrio dopo l'aggiunta di un reagente, 455
– – – previsione degli effetti, 454
– – – principio di Le Châtelier, 453
– – compressione della miscela di reazione, 457
– – – previsione dell'effetto di composizione, 457
– – effetto della temperatura, 458
– – – calcolo della costante di equilibrio a una temperatura diversa, 461
– – – equazione di van't Hoff, 460
– – – interpretazione cinetica, 460
– – – interpretazione termodinamica, 460
equipartizione, teorema, 280
errore (misure), F10
– casuale, F10
– sistematico, F10
esafluoruro
– di uranio, 821
– di xenon, 744
– di zolfo, 110, 113
esaidrato del cloruro di cromo(III), 772
esano, 399
espansione libera, 265
esperimenti, F4
esteri, 852
esterificazione, 852
1,2-etandiolo, 850, 861
etano, F38, 129, 828
etanolo, F39, 299, 375, 379, 395, 497, 849, 850, 871, 881, 882
– formazione, 303
etene, 113, 132, 828
– bromurazione, 840
– combustione, 297
– idrogenazione, 673
eteri, 850
etilendiammina, 771
etilene, 113, 828
etino, 133
etossido di sodio, 839
eugenolo, 850

F

facce cristalline, 215
fallout, 812
Faraday, Michael, 609
– costante di, 581
– – legge dell'elettrolisi di, 609
farmaci, 111
– a rilascio controllato, 418
– progettati, 111
– scoperti, 111
– somministrazione guidata, 418
fase/i
– colesterica, 211
– condensate, 198
– nematica, 211
– smectica, 211
fattore
– di compressione, 192
– di van't Hoff, 416
– pre-esponenziale, 660
– sterico, 666
fattori di conversione (unità di misura), F7
feldspati, 236
femtochimica, 628
femtosecondo, 628
– spettri al, 628
fenilalanina, 869
2-fenilbutano, 842
fenolftaleina, 550, 551
fenolo, 842, 850
– ibrido di risonanza, 845
– nitrazione, 844
ferro, 758
– ferro-56, 816
– ferro-58, 805
– ferro-59, 805
ferrocene, 771
ferrofluidi, 246
ferrolega, 756, 759
ferromagnetismo, 246
ferromanganese, 757
ferropentacarbonile, 759
ferrosilicio, 701
fertilizzanti, 725, 734
Feynman, Richard, 247
fibre ottiche, 258
figura di diffrazione, 17
filtrazione, F58
fissione nucleare, 818
– calcolo dell'energia liberata, 818
– indotta, 819
– spontanea, 819
flocculazione, 732
flogopite, 236
fluido
– refrigerante R134a, 740
– supercritico, 386
fluorescenza, 244
fluorite, 737
fluoro, 737
– configurazione elettronica, 48
– fluoro-18, 804
fluoroapatite/i, 704, 737
fluoruro
– d'argento, 762
– di idrogeno, 126, 206, 740
– di litio, 810
– di stagno(II), 704
foglietto β, 870
formaldeide, 851, 852

formalina, 851
formazione di ioni complessi, 561
– calcolo della solubilità molare, 561
formula
– chimica, F51-F55
– – empirica, F51
– – – determinazione, F52
– – molecolare, F51
– – – determinazione, F54
– di Boltzmann, 330
– di struttura condensata, 826
– di struttura lineare, 826
– di un composto molecolare, F25
– – chimica, F25
– – di struttura, F25
– – molecolare, F25
forza/e, F10
– di adesione, 211
– di coesione, 211
– di dispersione di London, 203
– intermolecolari, 192, 198-207
– – energia potenziale molecolare, 199
– – forze di London, 202
– – forze dipolo-dipolo, 200
– – forze ione-dipolo, 199
– – legame a idrogeno, 205
– – origini, 198
– – repulsioni, 206
forza acida e struttura molecolare, 494
– correlazione tra forza acida e numero di ossidazione, 497
– correlazione tra forza acida ed elettronegatività, 495, 496
– entalpia di trasferimento protonico degli acidi binari, 495
– forza degli acidi carbossilici, 497
– forza degli ossiacidi, 496
– previsione della forza acida in base alla struttura molecolare, 498
fosfato/i, 726
– di calcio, 720
fosfina, 722
fosfolipidi, 406
fosforescenza, 244
fosforo/i, 245, 720
– bianco, 720, 725
– composti, 722
– – alogenuri, 723
– – fosfina, 722
– – ossidi e ossiacidi, 725
– rosso, 720
fotodissociazione, 671
fotoni, 14, 797
– energia, 14
francio, 695
Frasch, processo, 730
frazione/i, 394
– molare, 409
frequenza
– d'urto tra le molecole di un gas, 664
– di una radiazione elettromagnetica, 4
fruttosio, 871
Fukushima, incidente nucleare, 812
fuliggine, 712
Fuller, Buckminster R., 713
fullereni, 712, 713
fullerite, 713
funzionalizzazione, 838
– reazioni di sostituzione, 838
funzione
– d'onda, 24
– – angolare, 33
– – equazione di Schrödinger, 25
– – interpretazione di Born della, 24
– – nodo della, 25
– – per l'atomo di idrogeno, 33, 34
– – – angolare, 33
– – – radiale, 33
– di distribuzione radiale, 37
– di stato, 276
– lavoro, 14
fusione, 289, 381
– entalpia di, 289
– nucleare, 818, 820
– punto di fusione normale, 381

G
galena, 715, 730
gallio, 707
galvanizzazione, 603
galvanoplastica, 612
gas, F5
– di sintesi, 692
– esilarante, 446
– ideale, 166
– illuminante, 882
– inerti, 64
– leggi, 163-171
– – densità, 170
– – – calcolo della massa molare, 170
– – legge combinata dei gas, 167
– – – applicazioni, 167, 168
– – legge dei gas ideali, 166
– – – applicazioni, 166
– – legge di Boyle, 163
– – legge di Charles, 164
– – principio di Avogadro, 165
– – volume molare, 169
– natura, 157-161
– – compressibilità, 157
– – pressione, 158
– – – atmosferica, 158
– – – – misura, 158
– – – calcolo in un campione di gas, 167
– – – standard, 160
– – – unità di misura, 158, 159
– nobili, F22
– reali, 192-197
– – deviazioni dal comportamento ideale, 192
– – – fattore di compressione, 193
– – equazioni di stato, 193
– – – equazione di van der Waals, 193
– – – – calcolo della pressione di un gas reale, 195
– – – – parametri di, 193
– – – equazione viriale, 193
– – – – coefficienti viriali, 193
– – liquefazione, 195
– – – effetto Joule-Thomson, 196
– stechiometria delle reazioni, 177-180
– – calcolo della massa di reagente necessaria, 178
Gay-Lussac, Joseph-Louis, 163, 164, 165
Geiger, Hans, 3
– contatore, 809, 810
Geiger e Marsden, esperimento di, 3, 4
gel, 406
– di silice, 716
– intelligenti, 418
Gerlach, Walter, 41
germanio, 715
– configurazione elettronica, 49
Germer, Lester, 19
gesso, 236, 238, 700
ghiaccio, 218
ghisa, 758
– grezza, 759
giada, 236
Gibbs, Josiah Willard, 352
– energia libera di, *v.* energia libera di Gibbs
Gingko biloba, 95
giubbotti antiproiettile, 865
giunzioni p-n, 242
glicerolo, 853
glicina, 854, 868
– ossidazione della, 305
glicole etilenico, 850, 861
glucosio, 296, 370, 400, 871
gomma, 860
– albero della, 861
– stirene-butadiene (SBR), 864
Gorilla Glass, 258
Goudsmit, Samuel, 40
Gouy, bilancia di, 143
grafene, 220, 712
grafite, 218, 219, 712, 713
Graham, Thomas, 182
– legge dell'effusione di, 182, 821
gramigna
– comune (*Elymus repens*), 521
– dei medici (*Elytrigia repens*), 521
granito, 236
grassi *trans*, 853
gray (Gy), 809
gruppo/i
– ammino, 854
– carbonile, 851
– carbossile, F39, F80, 852
– di testa, 400
– fenile, 842
– funzionali, 848-857
– – acidi carbossilici, 852
– – alcoli, 849
– – – nomenclatura, 849
– – – primari, 849
– – – secondari, 849
– – – terziari, 849
– – aldeidi, 851
– – aloalcani, 848
– – ammidi, 855
– – ammine, 853
– – – primarie, 853
– – – secondarie, 853
– – – terziarie, 853
– – amminoacidi, 854
– – chetoni, 851
– – denominazione di composti semplici con gruppi funzionali, 855, 856
– – esteri, 852
– – eteri, 850
– – fenoli, 850
– metile, F82
– ossidrile, 849
– tavola periodica, F21
– – principali, F21, 54
gruppo 1: metalli alcalini, 695-699
– litio, 693, 697
– – composti, 697
– – litio-6, 696
– – litio-7, 696
– potassio, 695, 696
– – composti, 699
– sodio, 696
– – composti, 698
gruppo 2: metalli alcalino-terrosi, 700-704
– bario, 701
– berillio, 700
– – composti, 702
– calcio, 701
– – composti, 703
– magnesio, 701
– – composti, 702
– – leghe, 701
– stronzio, 701
gruppo 13: famiglia del boro, 705-710
– alluminio, 706
– – anodizzato, 706
– – composti, 708
– boro, 705
– – alogenuri, 707
– – borani, 709
– – boroidruri, 709
– – boruri, 710
– – forme allotropiche, 706
gruppo 14: famiglia del carbonio, 711-718
– carbonio, 711, 712
– – composti, 715, 717
– – – carburi, 717
– – – ossidi, 715
– – forme allotropiche, 712
– – nanotubi, 713
– germanio, 715
– piombo, 715
– silicio, 714
– – amorfo, 714
– – composti, 716, 717
– stagno, 715
gruppo 15: famiglia dell'azoto, 719-726
– antimonio, 720
– arsenico, 720
– azoto, 719
– – composti, 721
– – – alogenuri, 722
– – – ammoniaca, 721
– – – idrazina, 722
– – – nitruri, 722
– – – ossidi e ossiacidi, 723
– bismuto, 720
– fosforo, 720
– – bianco, 720, 725
– – composti, 722
– – – alogenuri, 723
– – – fosfina, 722
– – – ossidi e ossiacidi, 725
– – rosso, 720
gruppo 16: famiglia dell'ossigeno, 728-735
– ossigeno, 728
– – composti con l'idrogeno, 731
– – – acqua, 731
– – – perossido di idrogeno, 732
– – liquido, 729
– polonio, 730
– selenio, 730
– tellurio, 730
– zolfo, 729
– – composti con l'idrogeno, 733
– – ossidi e ossiacidi, 733
gruppo 17: alogeni, 737-741
– bromo, 738
– cloro, 738
– composti, 739
– – alogenuri di idrogeno, 739
– – interalogeni, 739
– – ossiacidi, 740
– – ossianioni, 740
– fluoro, 737
– iodio, 738
gruppo 18: gas nobili, 743-745
– argon, 744
– composti, 744
– cripton, 744
– elio, 743
– neon, 744
– xenon, 744
guanina, 872
Guldberg, Cato, 426
Guldberg-Waage, legge di, *v.* legge dell'azione di massa
guscio/i, 34
– chiuso, 46
– di valenza, 48
– – espansi, 95
guttaperca, 861

H
Haber, Fritz, 453
– processo, 673
Hahn, Otto, 818
Hall, Charles, 706
– processo, 706
HCFC (idroclorofluorocarburo), 848
Heisenberg, Werner, 20
– principio di indeterminazione, 20
Heitler, Walter, 125
Henderson-Hasselbalch, equazione di, 535
Henry, William, 401
– costante di, 401
– legge di, 401
Hess, legge di, 301
HRF (prodotti di fissione altamente radioattivi), 821
HTSC (superconduttori ad alta temperatura), 243
Hund, Friedrich, 48
– regola di, 48

I
ibrido di risonanza, 87
idratazione, 199
idrati, F34
idrazina, 722
idroalogenazione, 840
idrocarburi, F38
idrocarburi alifatici, 826-836, 838-841
– alcani, 827
– – proprietà fisiche, 835
– – sintesi, 839
– – – reazione di eliminazione, 839
– alcheni, 828
– – proprietà fisiche, 835
– – reazione di addizione, 839
– – – alogenazione, 840
– – – idroalogenazione, 840
– – sintesi, 839
– – – deidroalogenazione, 839
– alchini, 828
– cicloalcani, 828
– formule di struttura, 826
– insaturi, 826
– isomeri, 828, 831
– – *cis*, 833
– – di struttura, 831
– – – rappresentazione della formula, 832
– – geometrici, 832
– – molecola achirale, 833
– – molecola chirale, 833
– – – stabilire se un composto è chirale, 833
– – ottici, 833
– – stereoisomeri, 832
– – *trans*, 833
– nomenclatura, 828, 830, 831
– saturi, 826
idrocarburi aromatici, 842-846
– areni, 842
– denominazione di un composto aromatico, 843
– nomenclatura, 842
– sostituzione elettrofila, 843
idroclorofluorocarburo (HCFC), 848
idrofila, sostanza, 400
idrofoba, sostanza, 400
idrogenazione, 840
idrogeno, 298, 621, 668, 690-694, 882
– acido, atomo di, F80
– atomo, *v.* atomo di idrogeno
– caratteristiche dell'elemento, 690
– composti, 693
– fusione dei nuclei di, 820
– isotopi, F20
– spettro dell'atomo di, 6, 7, 17
– – serie di Balmer, 7
– – serie di Lyman, 7
idrogenocarbonato di sodio, 698
idrogenosolfiti, 734
idrossiapatite, 704
idrossido
– di alluminio, 706, 708
– di bario, F83
– di calcio, F82, 703
– di ferro(III), 567, 759
– di magnesio, 701, 703
– di sodio, F73, F81, F82, F83, 400, 478, 698
– metallico, calcolo della concentrazione degli ioni, 481
idruro/i, 687
– andamento di, 687
– di berillio, 702
– metallici, 687
– molecolari, 688
– salini, 687
ilmenite, 755
impianti sottocutanei, 418
incandescenza, 11, 244
incrostazione, 404
indicatori acido-base, 549
– punto finale, 550, 551
innalzamento ebullioscopico, 414
inquinamento dell'aria, 520
insulina, somministrazione di, 418, 419
intensità (radiazione elettromagnetica), 5
interalogeni, 739
interazione/i
– di London, 203
– di van der Waals, 204
– dipolo-dipolo, 201
– – indotto, 204
– fra ioni, 76

– – energia potenziale di interazione fra due ioni vicini, 79
– – energia potenziale elettrostatica fra due ioni, 77
– ione-dipolo, 200
interferenza
– costruttiva, 17
– distruttiva, 18
Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 691
intervallo di banda, 241
iodato di cromo(III), 558
iodio, 738
– iodio-131, 812
ioduro
– di idrogeno, 433, 445
– di piombo(II), 564
– di sodio, 628, 810
– – spettro al femtosecondo della dissociazione, 628
ione/i, F25, *v. anche* composti ionici
– acetato, F80, 544
– acetiluro, 717
– alluminato, 707
– alluminio, 707
– alogenuri, F32
– ammonio, 475
– – quaternario, 854
– azoturo, 722
– berillato, 702
– biatomici, F28
– bicarbonato, 698
– boroidruro, 709
– bromato, 633
– bromuro, F86, 575, 633
– carbonato, F28, 113, 404
– cianuro, 475
– clorato, 741
– clorito, 96
– complessi
– – formazione di, 561
– – – calcolo della solubilità molare, 561
– diidrogenofosfato, 489
– esacianoferrato(II), 766, 770
– esadentato imminodisuccinato, 771
– etilendiamminotetracetato (EDTA), 771
– etossido, 851
– formati dagli elementi, 72
– formazione, 311
– fosfato, F28
– idrogeno, 473
– idrogenocarbonato, 404, 474
– idrogenofosfato, 489
– idrogenoxenato, 745
– idronio, F80, 473
– – calcolo della concentrazione a partire dal pH, 486
– idruro, 693
– in comune, effetto dello, 559
– – calcolo, 560
– interazioni fra, 76
– – energia potenziale di interazione fra due ioni vicini, 79
– – energia potenziale elettrostatica fra due ioni, 77
– ioduro, 632, 642
– ipoalogenito, 740
– metilammonio, F82, 492
– monoatomici, F26
– – identificazione della carica probabile, F28
– nitrato, 87, 114, 404
– nitrito, 118
– nitruro, 722
– ossido, 474
– permanganato, 573, 575, 753
– perossido, 697
– persolfato, 632, 642
– perxenato, 745
– poliatomici, F28
– polisolfuro, 733
– previsioni delle dimensioni relative, 58
– rame(II)
– – idrati, 765
– – reazione con zinco metallico, 579
– silicato, 714
– solfato, 97
– solfito, 115, 117
– spettatori, F75
– superossido, 697
– tetraclorocobaltato(II), 770
– tetrametilammonio, 854
– trimetilammonio, 854
– vanadile, 756
ionizzazione, 32
– energia di, 32
IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), 691
ipoclorito
– di calcio, 740
– di sodio, 740
ipotesi atomica, F3
isolante, 240
isomeri, 772, 828, 831
– *cis*, 774, 833
– di coordinazione, 773
– di idratazione, 772
– di ionizzazione, 772
– di legame, 773
– di struttura, 772, 773, 831
– – rappresentazione della formula, 832
– geometrici, 774, 832
– molecola achirale, 833
– molecola chirale, 833
– – stabilire se un composto è chirale, 833
– ottici, 774, 833
– – riconoscimento, 775
– stereoisomeri, 772, 773, 832
– *trans*, 774, 833
isomeria, 772
isomerizzazione, 881
isoottano, 881
isoprene, 860
isosuperficie di densità, 115
isoterma, 163
isotopi, F20
itterbio, configurazione elettronica, 49

J

joule (J), 262, 268
Joule, James, 196, 261
Joule-Thomson, effetto, 196

K

Kekulé, struttura del benzene, 89, 132
kelvin (K), 164
Kelvin, Lord, 196
kernite, 705
kilogrammo (kg), F6
kimberlite, 219
Kirchhoff, legge di, 307
KMT (teoria cinetica molecolare), 184

L

Lacks, Henrietta, 27
lacuna/e, 242
– ottaedrica, 223
– tetraedrica, 223
lantanidi, F21, 65, 750
lantanoidi, F21, 65, 750
latte di magnesia, 703
lattice, 861
laurilsolfato di sodio, 212
lavoro, F11, 262–268
– compiuto durante l'espansione di un gas, 265
– – ideale, 277
– compiuto durante una espansione isoterma reversibile, 266, 267
– dal punto di vista molecolare, 279
– definizione, 262
– di espansione (espansivo), 263
– non espansivo ed energia libera, 358
LCAO (combinazione lineare di orbitali atomici), 137
LCAO-MO, 137
LCD (*liquid crystal display*), 212, 244
Le Châtelier, Henri, 453
– principio di, 453
legame/i
– a idrogeno, 205, 694
– a tre centri, 710
– andamento di, 686
– chimico, *v.* legame chimico
– covalenti, *v.* legami covalenti
– di valenza, *v.* legami di valenza, teoria
– disolfuro, 870
– doppio, 127
– ionici, *v.* legami ionici
– peptidico, 868
– singolo, 127
– triplo, 127
– π (pi greco), 126, 132
– σ (sigma), 125, 129
legame chimico, 71
– covalente, *v.* legami covalenti
– di valenza, *v.* legami di valenza, teoria
– ionico, *v.* legami ionici
– proprietà, 101-108
– – correzione del modello covalente, 101
– – – elettronegatività, 102
– – – – secondo Mulliken, 102
– – – – secondo Pauling, 102
– – correzione del modello ionico, 103
– – – polarizzabilità, 103
– – forza dei legami, 104
– – – energia di dissociazione, 104
– – lunghezza dei legami, 106
– – – raggio covalente, 107
legami covalenti, 82–92, *v. anche* legami di valenza, teoria
– carica formale, 90
– coordinati, 99
– doppi, 83
– multipli, 83
– ordine di legame, 83
– risonanza, 87
– – ibrido di, 87
– singoli, 83
– strutture di Lewis, 82
– – regola dell'ottetto, 82
– tripli, 83
legami di valenza, teoria, 125–135
– ibridizzazione degli orbitali, 127, 129, *v. anche* orbitali ibridi
– legame π (pi greco), 126, 132
– legame σ (sigma), 125, 129
– legami multipli, 132
– promozione elettronica, 127
– – energia di, 127
legami ionici, 72–80
– aspetti energetici nella formazione dei legami, 75
– interazioni fra ioni, 76
– – energia potenziale di interazione fra due ioni vicini, 79
– – energia potenziale elettrostatica fra due ioni, 77
– ioni formati dagli elementi, 72
– simboli di Lewis, 74
legge/i, F3
– cinetica, 630
– cinetiche integrate, 638–647
– – reazioni del primo ordine, 638
– – – calcolo della concentrazione a partire dalla legge cinetica integrata di primo ordine, 639
– – – calcolo della costante cinetica, 640
– – – determinazione della legge cinetica integrata, 638
– – – previsione del tempo occorrente affinché una concentrazione cambi di una determinata quantità, 641
– – – tempo di dimezzamento, 642
– – – – calcolo della quantità di reagente residuo dal tempo di dimezzamento, 643
– – reazioni del secondo ordine, 645
– – – determinazione della legge cinetica integrata, 645
– – reazioni di pseudo-primo ordine, 642
– combinata dei gas, 167
– – applicazioni, 167, 168
– dei gas ideali, 166
– – applicazioni, 166
– del decadimento radioattivo, 811
– – applicazione, 811
– dell'azione di massa, 426
– dell'effusione di Graham, 182, 821
– dell'elettrolisi di Faraday, 609
– della composizione costante, F3
– delle pressioni parziali, 175
– di Beer, 784
– di Boyle, 163
– di Charles, 164
– di conservazione
– – dell'energia, F14
– – della massa, F67
– di Guldberg-Waage, *v.* legge dell'azione di massa
– di Henry, 401
– di Hess, 301
– di Kirchhoff, 307
– di Newton del moto, seconda, F11
– di Raoult, applicazione, 389
– di Stefan-Boltzmann, 11
– di Wien, 12
– limite, 166
– periodica, 53
leghe, 65, 233
– di sostituzione, 233
– eterogenee, 233
– interstiziali, 234
– omogenee, 233
Lewis, G.N., 74, 82, 476
– acido di, 476
– base di, 476
– simboli di, 74
– strutture di, 82
– teoria di, 476
Libby, Willard, 812
lievitazione degli impasti da cucina, 698
lievito in polvere, 698
ligandi, 766
– a campo debole, 780
– a campo forte, 780
– ambidentati, 773
– polidentati, 771
– separazione del campo dei, 779
– – determinazione, 779
– teoria del campo dei, 787
Light Water Reactor (LWR), 820
limiti di una reazione, F107
liposomi, 418
liquefazione (gas), 195
– effetto Joule-Thomson, 196
liquido/i, F5
– struttura, 209–214
– – cristalli liquidi, 211
– – – colesterici, 213
– – – liotropici, 212
– – – termotropici, 212
– – liquidi ionici, 213
– – tensione superficiale, 210
– – viscosità, 209
– volatili, 373
litio, 696, 697
– composti, 697
– configurazione elettronica, 46
– litio-6, 696
– litio-7, 696
livelli energetici, 8, 26
– permessi per l'elettrone (atomo di idrogeno), 31
London, Fritz, 125, 203
– forza di dispersione di, 203
– interazione di, 203
loppa, 703
Lowry, Thomas, F80, 473
luce
– bianca, 6, 783
– polarizzata, 775
– visibile, 4, 6
– – velocità della, 5
luciferasi, 244
luciferina, 244
luminescenza, 244
lunghezza d'onda
– della radiazione elettromagnetica, 5
– di una particella, 18
LWR (*Light Water Reactor*), 820

M

macromolecole biologiche, 868–874
– acidi nucleici, 872
– – DNA, 872, 873, 874
– – RNA, 872, 873, 874
– carboidrati, 871
– polisaccaridi, 871
– proteine, 868
– – struttura primaria, 869
– – struttura quaternaria, 870
– – struttura secondaria, 869
– – struttura terziaria, 870
Madelung, costante di, 79
magnesio, 607, 701
– composti, 702
– leghe, 701
– produzione industriale, 607
magnetite, 246, 758
malleabilità, 221
malta di calce, 237
manganese, 757
manometro, 159
mappa di potenziale elettrostatico, 115
marmo, 236
Mars Rover, 257
Marsden, Ernest, 3
massa
– critica, 820
– molare, F43–F49
– – determinazione con l'impiego delle proprietà colligative, 420
– – di un composto, F46
– – media, F45
– supercritica, 820
massa-energia, trasformazioni, 816
– energia di legame nucleare, 816
– – calcolo, 817
– – per nucleone, 818
– equazione di Einstein, 816
materia, F5
– campioni, *v.* campioni di materia
– densità, F7, F8
– dura, 233
– macroscopica, 157
– morbida, 233
– proprietà, F6
– – chimiche, F6
– – fisiche, F6
– stati di aggregazione, F5
– volume, F6
materiale/i
– anisotropi, 211
– antiferromagnetici, 246
– autoassemblanti, 713
– biomimetici, 406
– ceramici, 220, 257
– compositi, 864
– duttile, F22
– ferrimagnetici, 246
– inorganici, 233–238
– – calcestruzzo, 237
– – carbonato di calcio, 236
– – cemento, 237
– – – Portland, 237, 238
– – leghe, 233
– – – di sostituzione, 233
– – – eterogenee, 233
– – – interstiziali, 234
– – – omogenee, 233
– – silicati, 235
– isotropi, 211

– luminescenti, 244
– magnetici, 245
– malleabile, F22
– per le nuove tecnologie, 240-248
– – conduzione dell'elettricità nei solidi, *v.* conduzione dell'elettricità nei solidi
– – materiali luminescenti, 244
– – materiali magnetici, 245
– – nanomateriali, 247
– – nanotubi, 247
– – semiconduttori, 242
– – – di tipo n, 242
– – – di tipo p, 242
– – – estrinseco, 242
– – – intrinseco, 242
– – superconduttori, 243
– – – ad alta temperatura (HTSC), 243
– termoluminescente, 810
matraccio tarato, F60
Maxwell, James Clerk, 188
– distribuzione delle velocità, 188
meccanismo/i
– dell'arpione, 666
– di adattamento indotto, 676
– di Michelis-Menten, 676
– di reazione, 649-658
– – combinazioni delle leggi cinetiche elementari, 652
– – – determinazione della legge cinetica complessiva a partire dal meccanismo proposto, 653
– – – velocità netta di formazione, 652
– – reazioni a catena, 656
– – – propagazione, 657
– – – radicalica, 656
– – – ramificazione, 657
– – – terminazione, 657
– – reazioni elementari, 649
– – – leggi cinetiche, 650
– – velocità di equilibrio, 655
medicina nucleare, 804
Meitner, Lisa, 818
meitnerio, 805
membrana semipermeabile, 416
Mendeleev, Dmitri, 53
menisco, 211
mercurio, 763
mercurio(II), nelle urine, 643
mesofase, 211
metalli, F22
– alcalini, F22, 695-699
– – caratteristiche, 695
– – composti del litio, 697
– – composti del potassio, 699
– – composti del sodio, 698
– alcalino-terrosi, F22, 700-704
– – caratteristiche, 700
– – composti del berillio, 702
– – composti del calcio, 703
– – composti del magnesio, 702
– *d*, 6
– da conio, 761
– di transizione, F21, 750
– – interna, F21, 750
– proprietà generali, 64
metalloceni, 771
metalloidi, F22
metalloproteine, 765
metano, F38, 83, 106, 110, 128, 299, 827, 882
– combustione, 294
– ed effetto serra, 691
metanolo, F39, 621
metilammina, F82, 475, 492, 854
metilarancio, 551
metilbenzene, 390, 881
3-metilesano, 833
1-butil-3-metilimidazolio, 213
metilpropano, 826, 828, 831
metiluri, 717
metodo scientifico, F2
metro (m), F6
Meyer, Lothar, 53
MFM (microscopia a forza magnetica), 216
mica, 236
micella, 400
Michaelis-Menten, meccanismo di, 676
microcurie (μCi), 810
microonde, 4
microscopia
– a forza magnetica (MFM), 216
– a interazione atomica (AFM), 216
– a scansione per effetto tunnel (STM), 216
microstato, 330
millicurie (mCi), 810
Millikan, Robert, 2
millimetri di mercurio (mmHg), 160
mina da matite, 219
minerali, F1
mioglobina, 470, 765
miscela/e, F57
– eutettica, 234
– gassose, 174-177
– – legge delle pressioni parziali, 175
– – pressione parziale di ciascun gas, 174
– – – calcolo, 176
– racemiche, 775, 834
miscuglio/i, F57-F64
– classificazione, F57
– concentrazione molare, F59
– eterogeneo, F57
– liquidi binari, 391
– – calcolo della pressione di vapore in un miscuglio liquido binario, 393
– – previsione della pressione di vapore in un miscuglio di liquidi volatili, 391
– omogeneo, *v.* soluzione/i
– pressione di vapore, 388
– tecniche di separazione, F58
– – cromatografia, F58
– – decantazione, F58
– – distillazione, F59
– – filtrazione, F58
misuratore di pH, F79
misure, F9
– accuratezza, F10
– cifre significative, F9
– errore, F10
– – casuale, F10
– – sistematico, F10
– precisione, F10
modello/i, F4
– a spazio pieno, F26
– ball-and-stick (a sfere e aste), F26
– cinetico dei gas, 184
– – calcolo della pressione, 184
– della repulsione tra coppie di elettroni del guscio di valenza (VSEPR), *v.* modello,VSEPR
– di reazione, 660-669
– – effetto della temperatura, 660
– – – equazione di Arrhenius, 660
– – – impiego dell'energia di attivazione per prevedere la costante cinetica, 663
– – – misura dell'energia di attivazione, 661
– – teoria degli urti molecolari, 663
– – – espressione della costante cinetica, 665
– – – frequenza d'urto, 664
– – – meccanismo degli urti, 666
– – – orientamento delle molecole, 666
– – – – fattore sterico, 666
– – – – requisito sterico, 666
– – – sezione d'urto, 664
– – – velocità media relativa delle molecole, 664
– – teoria dello stato di transizione, 667
– nucleare dell'atomo, *v.* atomo/i, modello nucleare
–VSEPR, 110-123
– – applicazione, 118
– – modello elementare, 110
– – molecole che presentano coppie solitarie sull'atomo centrale, 115
– – molecole polari, 120
– – – momenti di dipolo di alcune molecole biatomiche polari, 120
– – – previsione del carattere polare delle molecole, 121
– – previsione della forma di una molecola, 119
moderatore, 820
molalità, 409-412
– calcolo della molalità
– – conoscendo la frazione molare, 411
– – di un soluto, 410
– conversione in molalità, 412
– simboli IUPAC, 409
– unità di misura, 409
– utilizzazione, 410
molarità, F59, 409
mole, F41
molecola/e, F25, *v. anche* composti molecolari
– achirale, 833
– apolari, 120
– biatomiche eteronucleari, 144
– – determinazione della configurazione elettronica, 145
– – legame nelle, 144
– biatomiche omonucleari, 120, 138
– – configurazione elettronica, 138
– – determinazione della configurazione elettronica e dell'ordine di legame, 141
– – determinazione sperimentale dell'energia, 140
– chirale, 833
– polari, 120
– – momenti di dipolo di alcune molecole biatomiche polari, 120
– – previsione del carattere polare, 121
– poliatomiche, 146
– – orbitali molecolari nelle, 146
– previsione della forma, 119
Molina, Mario, 671
momento
– angolare orbitale, 35
– di dipolo elettrico, 102
– di dipolo istantaneo, 202
– lineare di una particella, 18
Mond, processo, 760
monofluorofosfato di sodio, 704
monomero, 859
monossido
– di azoto, 651, 652, 723
– di carbonio, 715, 759
– di diazoto, 90
morbo
– della mucca pazza, 870
– di Alzheimer, 870
– di Creutzfeld-Jakob, 870
Moseley, Henry, F18, 53
moto
– browniano, 406
– molecolare, 182-190
– – diffusione, 182
– – distribuzione di Maxwell delle velocità, 188
– – effusione, 182
– – – legge di Graham, 182
– – – velocità di, 182
– – modello cinetico dei gas, 184
– – – calcolo della pressione gassosa, 184
– – velocità media delle molecole, 182, 183
– – velocità quadratica media delle molecole, 187
– seconda legge di Newton, F11
mucca pazza, morbo della, 870
Mulliken, Robert, 102
– elettronegatività secondo, 102

N

naftalene, 842, 882
nanocristalli, 27
nanomateriali, 246, 713
nanoscienza, 246
nanotecnologie, F4, 27, 216, 246
nanotubi, 247
– di carbonio, 713
neon, 744
– configurazione elettronica, 48
Nernst, Walter, 598
– equazione di, 598
– – applicazione al calcolo della concentrazione, 600
– – applicazione alla previsione del potenziale di cella, 599
nerofumo, 712
neutralizzazione, F83
neutroni, F20, 4
Newton, Isaac
– seconda legge del moto, F11
nichel, 673, 760
nichelatura, 709
nicheltetracarbonile, 760
nitrato/i, 404
– d'argento, F74, 762
– di ammonio, 722
– di bario, F83
– di potassio, 699
nitrazione
– del benzene, 844
– del fenolo, 844
– dell'acido benzoico, 845
nitrito/i, 724
2-nitrofenolo, 844
4-nitrofenolo, 844
orto-nitrofenolo, 844
para-nitrofenolo, 844
nitruro/i, 722
– di boro, 708, 722
– di magnesio, 703, 722
nocciolo atomico, 46, 48
nodo della funzione d'onda, 25
nomenclatura dei composti, F32-F40
– anioni, F32
– cationi, F32
– composti ionici, F33
– composti molecolari inorganici, F35
– composti organici comuni, F38
non elettrolita, F72
non metalli, F22
– proprietà generali, 64
notazione delle celle, 584
– diagramma di cella, 584
nucleo/i, 4, 798
– atomico, F18, 797
– condensati, 842
– figlio, 798
– fissili, 819
– fissionabili, 819
– radioattivi, 798
nucleofilo, 848
nucleoni, F20
nucleoside, 872
nucleosintesi, 803
nucleotide, 872
nuclidi, 798
– instabili, 802
– ricchi di neutroni, 802
– ricchi di protoni, 802
numero/i
– atomico, F18, 4, 798, 799
– di Avogadro, F43
– di coordinazione, 222, 227, 767
– di massa, F20, 799
– di ossidazione, F32, F87
– di ottani, 881
– magici, 801
– quantico
– – di momento angolare orbitale, 34
– – magnetico, 35
– – – di spin, 40
– – principale, 32
nylon, 862, 865
– nylon-66, 862
– sale di, 862

O

ocra di cromo, 756
oleum, 734
oli
– essenziali, 850
– idrocarburici, 399
– lubrificanti, 881
oligopeptide, 869
omeostasi, 470
onda/e
– di materia, 18
– radio, 4
opali, 406
operatore hamiltoniano, 25
orbitale/i, 35
– antilegante, 138
– atomici, 32
– – combinazione lineare di (LCAO), 137
– *d*, 35
– degeneri, 35
– e_g, 779
– *f*, 35
– forma, 36
– – funzione di distribuzione radiale, 37
– – orbitali *d*, 39
– – orbitali *f*, 39
– – orbitali *p*, 38
– – orbitali *s*, 36, 38
– – superficie di contorno, 38
– ibridi, 128
– – *sp*, 129
– – sp^2, 129
– – sp^3, 128
– – sp^3d, 130
– – sp^3d^2, 130
– legante, 138
– molecolari, teoria, 137-147
– – teoria, diagramma dei livelli energetici, 138
– – – molecole biatomiche eteronucleari, 144
– – – – determinazione della configurazione elettronica, 145
– – – – legame nelle, 144
– – – molecole biatomiche omonucleari, 138
– – – – configurazione elettronica, 138
– – – – determinazione della configurazione elettronica e dell'ordine di legame, 141
– – – – determinazione sperimentale dell'energia, 140
– – – molecole poliatomiche, 146
– – – – orbitali molecolari nelle, 146
– *ns*, 36
– *p*, 35
– *s*, 35
– t_{2g}, 779
– π (pi greco), 139
– σ (sigma), 139
ordine
– a breve raggio, 209
– a lungo raggio, 209
– complessivo (o totale) di reazione, 632
– di legame, 83, 141
ormone master, 766
oro, 762
ortensie, colore, 550
ortosilicati, 236
osmometria, 419
– impiego nella determinazione della massa molare, 421
ossiacido/i, F36
– degli alogeni, 740
– forza degli, 496
ossianioni, F28, F32
– degli alogeni, 740
ossidante, F90
ossidazione, F86
– numero di, F87
– stato di, F87
ossido/i
– acido, 478
– andamento di, 687
– basico, 478
– di alluminio, 257, 479, 708
– di azoto, 723, 724
– di boro, 705, 707, 708

– di calcio, 703, 758
– di cobalto(II), 760
– di cromo(IV), 757
– di cromo(VI), 753
– di diazoto, 446, 723
– di ferro(III), F86
– – riduzione, F86
– di fosforo(III), 720, 725
– di fosforo(V), 725
– di litio, 697
– di magnesio, F86, 478, 701, 702
– di manganese(IV), 757
– di nichel(II), 760
– di titanio(IV), 756
– di vanadio(V), 756
– di zinco, 257
– nitrico, 454, 723
– – nelle piogge acide, 520
– protettivo, 603
ossidoriduzione, reazioni di, *v.* reazioni redox
ossigeno, 94, 728
– composti con l'idrogeno, 731
– – acqua, 731
– – perossido di idrogeno, 732
– configurazione elettronica, 48
– disciolto, 401
– liquido, 729
– ossigeno-17, 804
– ossigeno-18, 814
– trasporto nell'uomo, 470
Ostwald, processo, 725
ottano/i, 881
– numero di, 881
ottetto, 72
– formazione dell', 72
– incompleto, 98
– regola dell', 82
ottone, 234, 761
ozono, 671, 729
– decomposizione nell'atmosfera, 633
– formazione nella stratosfera, 671
– strato di, 671
– – buchi nello, 671

P

papaveri, colore, 550
paraffine, 838
paramagnetica, sostanza, 143
paramagnetismo, 245
parametri di Arrhenius, 660
parete
– adiabatica, 269
– diatermica, 269
particella/e
– α, 3, 797
– – esperimento di Geiger e Marsden, 3, 4
– β, 797
– colloidali, 405
– lunghezza d'onda, 18
– momento lineare, 18
– nella scatola, *v.* quantizzazione dell'energia
– relazione di de Broglie, 18
– subatomiche, 2
pascal (Pa), 158
Pauli, Wolfgang, 46
– principio di esclusione, 46
Pauling, Linus, 102, 125
– elettronegatività secondo, 102
pece, 882
pechblenda, 821
peltro, 715
pentabromuro di fosforo, 723
pentacloruro di fosforo, 96, 110, 113, 448, 723
pentano, 204
pentossido di diazoto, 629, 630, 631, 639, 641
peptide, 868
percentuale
– di deprotonazione, 501
– di protonazione, 504
perclorati, 741
periodi (tavola periodica), F21, 54
periodicità degli elementi, 53–66
– affinità elettronica, 61
– – previsione dell'andamento, 62
– effetto della coppia inerte, 63
– energia di ionizzazione, 59
– – prima, 59, 60
– – seconda, 59, 60
– proprietà generali degli elementi, 63
– raggio atomico, 55
– raggio ionico, 57
– relazioni diagonali, 63
– struttura della tavola periodica, 53
– – blocchi, 53
– – gruppi principali, 54
– – periodi, 54
permanganato di potassio, 757
permettività nel vuoto, F13
perossido
– di idrogeno, 670, 673, 732
– di sodio, 697
PES (spettroscopia fotoelettronica), 140
peso
– atomico, F46
– formula, F47
– molecolare, F47
PET (tomografia a emissione di positroni), 804
PETE (polietilene tereftalato), 861
petrolio, 881
– distillazione, 394
– raffinazione, 839
pH, 484–487
– calcolo a partire dalla concentrazione, 485
– calcolo della concentrazione di ioni idronio a partire dal pH, 486
– correlazione con pOH e pK_w, 487
– curva del, 541
– definizione, 484
– delle soluzioni acquose, 501–511
– – soluzioni di acidi deboli, 501
– – – calcolo del pH, 502
– – – – e della deprotonazione percentuale di un acido debole, 502
– – – calcolo di K_a e pK_a di un acido debole a partire dal pH, 503
– – soluzioni di basi deboli, 504
– – – calcolo del pH, 505
– – – – e della protonazione percentuale di una base debole, 505
– – soluzioni saline, 506
– – – calcolo del pH di una soluzione salina contenente
– – – – un anione basico, 510
– – – – un catione acido, 508
– e autoprotolisi, *v.* autoprotolisi e pH
– interpretazione, 484
– misuratore di, F79
piaccametro, F79, 486, 549, 601
piano nodale (orbitale), 39
pietra focaia, 716
pila
– a combustibile, 621
– – ad acido fosforico, 621
– a idrogeno-ossigeno, 621
piogge
– acide, 520
– – composizione, 520
– – effetti sulla biodiversità, 520
piombano, 106
piombo, 715
– avvelenamento da, 771
– piombo-206, 803
– piombo-207, 803
– piombo-208, 803
– tetraetile, 715
pirex, 707
pirite, 758
– ferrosa, 730
pirolusite, 757
pirosseni, 236
pK_a, 491, 492
pK_b, 491, 492
pK_w, 487
– correlazione con pH e pOH, 487
– correlazione con pK_a e pK_b, 492
Planck, Max, 13
– costante di, 13
– ipotesi dei quanti di, 13
plasma, 6, 820
plutonio, 808
– plutonio-239, 812, 819
pOH, 487
– correlazione con pH, 487
polarimetria, 774
polarizzabilità, 103, 203, 686
polarizzatore, 774
poli-*p*-feniletilenvinilene (PPV), 868
poliammidi, 862
polianilina, 868
poliesteri, 861
polietilene, 859, 866
– tereftalato (PETE), 861, 866
polimeri, 859–868
– conduttori, 867
– copolimeri, 864
– – a blocchi, 864
– – a innesto, 864
– – random, 864
– determinazione della formula di polimeri e monomeri, 863
– di addizione, 859
– di condensazione, 861
– materiali compositi, 864
– poliammidi, 862
– proprietà fisiche, 865
– stereoregolari, 860
– termoindurenti, 866
– termoplastici, 866
polimerizzazione
– per addizione, 859
– per condensazione, 861
– radicalica, 859
polinucleotidi, 873
polipirrolo, 867
polipropilene, 859
polisaccaridi, 871
polisolfani, 733
politetrafluoroetilene, 740
polivinilcloruro (PVC), 859
polonio, 730
ponte
– disolfuro, 730, 870
– salino, 584
portatore di catena, 656
positrone, 797
potassio, 695, 696, 697
– composti, 699
– configurazione elettronica, 49
– potassio-40, 812, 814
potenziale/i
– di cella, 581
– – misura, 583
– – standard, 583
– standard, 589–595, 596–605
– – calcolo del potenziale standard
– – – di un elettrodo, 592
– – – di una coppia a partire da due affini, 593
– – definizione, 589
– – e costanti di equilibrio, 596
– – – calcolo della costante di equilibrio di una reazione, 597
– – – calcolo delle costanti di equilibrio dai dati elettrochimici, 596
– – elettrodi ione-selettivi, 601
– – – elettrodo a calomelano, 601
– – – elettrodo a vetro, 601
– – elettrodo standard a idrogeno (SHE), 590
– – equazione di Nernst, 598
– – – applicazione al calcolo della concentrazione, 600
– – – applicazione alla previsione del potenziale di cella, 599
– – serie elettrochimica, 594
potere polarizzante, 104, 686
pre-equilibrio, 654
precipitazione, F57, 564–570
– analisi qualitativa, 568
– dissoluzione dei precipitati, 567
– – previsione dell'ordine di precipitazione, 566
– previsione della formazione di un precipitato dopo il mescolamento di due soluzioni, 564
– selettiva, 565
precisione (misure), F10
pressione
– atmosferica, 158
– – misura, 158, 159
– critica, 385
– di un gas, 158
– – calcolo col modello cinetico dei gas, 184
– – calcolo con la legge dei gas ideali, 167
– – calcolo per un gas reale con l'equazione di van der Waals, 195
– – standard, 160
– – unità di misura, 158, 160
– di vapore, 373–380
– – ebollizione, 378
– – – punto di ebollizione normale, 378
– – – – calcolo, 379
– – equazione di Clausius-Clapeyron, 377
– – origine, 373
– – stima per un liquido di cui è nota la pressione di vapore a una temperatura differente, 377
– – variazione con la temperatura, 375
– – volatilità e forze intermolecolari, 374
– osmotica, 417
– parziale (miscele gassose), 174
principio
– di Aufbau, 47
– di Avogadro, 165
– di esclusione di Pauli, 46
– di indeterminazione di Heisenberg, 20
– di Le Châtelier, 453
probabilità di trovare un elettrone in una certa posizione, 36
processo/i
– Bayer, 706
– Claus, 730
– cloro-alcali, 698
– di estrazione dei metalli, 761
– – idrometallurgici, 761
– – pirometallurgici, 761
– Dow, 607
– Downs, 612, 695
– endotermico, 269
– esotermico, 269
– Frasch, 730
– Haber, 673
– Hall, 706
– Mond, 760
– Ostwald, 725
– reversibile, 266
– sol-gel, 257
prodotto/i, F66
– di fissione altamente radioattivi (HRF), 821
– di solubilità, 557
– – calcolo, 557
profilo di reazione, 665
promozione elettronica, 127
– energia di, 127
propano, 828
– entalpia di formazione, 306
– sintesi, 302
propanone, 851
propene, 828
proprietà
– colligative, 414–422
– – abbassamento crioscopico, 415
– – – costante crioscopica, 415
– – – determinazione crioscopica della massa molare, 420
– – – fattore di van't Hoff, 416
– – impiego per la determinazione della massa molare, 420
– – innalzamento ebullioscopico, 414
– – osmosi, 416
– – – e cellule biologiche, 417
– – – equazione di van't Hoff, 419
– – – inversa, 422
– – – pressione osmotica, 417
– – – somministrazione guidata di farmaci, 418
– della materia, F6
– – chimica, F6
– – estensiva, F8
– – fisica, F6
– – intensiva, F8
– periodiche, 685–689
– – affinità elettronica, 685
– – andamento di idruri e ossidi, 687
– – andamento di legame, 686
– – elettronegatività, 686
– – energia di ionizzazione, 685
– – polarizzabilità, 686
– – raggio atomico, 685
proteine, 868
– struttura primaria, 869
– struttura quaternaria, 870
– struttura secondaria, 869
– struttura terziaria, 870
protezione catodica, 604
Protocollo di Montreal, 671
protonata, forma, 474
protonazione, F81
– percentuale di, 504
protone/i, F18, 4, 473
– trasferimento di, 473
– – tra molecole d'acqua, 479
punto/i
– critico, 385
– di congelamento normale, 381
– di ebollizione
– – andamento, 204
– – di alcune sostanze, 203
– – normale, 325, 378
– – – calcolo, 379
– – previsione basata sulle interazioni dipolo-dipolo, 201
– – standard, 325
– di fusione
– – di alcune sostanze, 203
– – normale, 324, 381
– – standard, 325
– finale (indicatori acido-base), 550
– quantici, 247
– stechiometrico, F99
– – titolazione, 541
– triplo, 383
putrescina, 854
PVC (polivinilcloruro), 859

Q

quanti, 13
quantità di sostanza, F42
quantizzazione dell'energia, 25
– particella nella scatola, 25
– – condizioni al contorno, 26
– – energia al punto zero, 29
– – energia quantizzata, 26
– – livelli energetici, 26
– – numero quantico, 25
quarzite, 714
quarzo, 220, 235, 714
quoziente di reazione, 430, 432
– e calcolo dell'energia libera di reazione, 432

R

radiazione/i
– di corpo nero, 11
– di fondo, 809
– elettromagnetica, 4
– – ampiezza dell'onda, 3
– – frequenza, 4
– – infrarossa, 6
– – intensità, 5
– – luce visibile, 4, 6
– – – velocità della, 5
– – lunghezza d'onda, 5

– – tipologia dello spettro, 6
– – ultravioletta, 6
– ionizzante, 808
– nucleare/i, 798, 808
– – determinazione del prodotto della cattura elettronica e dell'emissione di un positrone, 799
– – effetti biologici, *v.* effetti biologici della radiazione nucleare
– – intensità, 810
– – – unità di misura, 810
– α, 796, 797
– – efficacia biologica relativa, 809
– – potere penetrante, 808
– β, 796, 797
– – efficacia biologica relativa, 809
– – potere penetrante, 808
– γ, 796, 797
– – efficacia biologica relativa, 809
– – potere penetrante, 808
radicale/i, 94
– dell'ossido nitrico, 94
– metile, 94
radio-226, 810
radioattività, 796, 798, 808–814
– decadimento nucleare, 809
– – datazione al radiocarbonio, 812
– – – applicazione, 813
– – datazione isotopica, 812
– – legge del decadimento radioattivo, 811
– – – applicazione, 811
– – tempo di dimezzamento, 811
– – velocità di, 809, 811
– effetti biologici della radiazione nucleare, 808
– – dose assorbita, 809
– – dose equivalente, 809
– – efficacia biologica relativa, 809
– – potere penetrante delle radiazioni α, β e γ, 808
– – radiazione di fondo, 809
– impiego dei radioisotopi, 813
radiografia del torace, dose equivalente, 809
radioisotopi, 813
– impiego, 813
radon, 809
raffinazione a zona, 714
raggio/i
– atomico, 55, 685
– – periodicità, 55
– catodici, 2
– covalente, 55, 107
– di Bohr, 33
– di van der Waals, 55
– ionico, 57
– – periodicità, 57
– laser, 405
– X, 4
– γ, 804
rame, 761
– blister, 609
– configurazione elettronica, 49
rana-toro, 318
Raoult, François-Marie, 388
– legge di, 388
– – applicazione, 389
rapporto
– molare, F95
– radiale, 228
reagenti, F66
– limitanti, F105–F113
– – analisi per combustione, F111
– – limiti di una reazione, F107
– – resa di una reazione, F105
– – – limitante, F105
– – – teorica, F105
reattori
– di fusione, 820
– nucleari, 820
– – ad acqua leggera (LWR, *Light Water Reactor*), 820
reazione/i
– a catena, 656, 820
– – propagazione, 657
– – radicalica, 656
– – ramificazione, 657
– – terminazione, 657
– bimolecolare, 650
– chimiche, F66
– – prodotti, F66
– – reagenti, F66
– – simboli, F66
– concorrente, F105
– del primo ordine, 631
– – leggi cinetiche integrate, *v.* leggi cinetiche integrate
– del secondo ordine, 631
– – determinazione della legge cinetica integrata, 645
– di cella, 585
– – formulazione corrispondente a un dato diagramma di cella, 586
– – scrittura della cella, 586
– di condensazione, 726, 853
– di eliminazione, 839
– di idrolisi, 723, 848
– di ordine zero, 631
– di precipitazione, F74
– – applicazioni, F76
– – equazione ionica completa, F74
– – equazione ionica netta, F75
– di pseudo-primo ordine, 642
– di reforming, 692
– di sostituzione, 767, 838
– di spostamento, 692
– di trasferimento protonico, 473
– equilibrio, *v.* equilibrio chimico
– grado di avanzamento, 442
– meccanismi di, *v.* meccanismi di reazione
– modelli di, *v.* modelli di reazione
– nucleare, 798
– ordine complessivo (totale), 632
– redox, F86–F93
– – agenti ossidanti e riducenti, F90
– – bilanciamento, 571–578
– – – coppia redox, 571
– – – delle equazioni semplici, F92
– – – in soluzione acida, 572
– – – in soluzione basica, 575
– – – semireazioni, 571
– – numero di ossidazione, F87
– – ossidazione, F86
– – riduzione, F86
– – stato di ossidazione, F87
– resa, F105
– – percentuale, F105
– – teorica, F105
– reversibilità, 424
– – natura dinamica dell'equilibrio, 425
– trimolecolare, 650
– unimolecolare, 650
– velocità di, *v.* velocità di reazione
– verso di svolgimento, 443
– – interpretazione cinetica, 444
– – interpretazione termodinamica, 444
– – previsione, 445
redox, reazioni, *v.* reazione/i redox
reforming, reazione di, 692
regola
– dell'ottetto, 82
– – eccezioni, 94–99
– – – biradicali, 94
– – – gusci di valenza espansi, 95
– – – ottetto incompleto, 98
– – – radicali, 94
– di Hund, 48
– di Trouton, 325
– «simile scioglie simile», 399
relazione/i
– di de Broglie, 18
– diagonale, 63
– stechiometriche, F95
– struttura-attività (SAR), 111
rem (röntgen equivalente uomo), 809
repulsioni intermolecolari, 206
requisito sterico, 666
resa di una reazione, F105
– percentuale, F105
– teorica, F105
residuo amminoacidico, 868
reticolo/i
– cristallino, 223, *v. anche* struttura (solidi metallici)
– di Bravais, 224
cis-retinale, 133
trans-retinale, 133
reversibilità delle reazioni, 424
– natura dinamica dell'equilibrio, 425
ribosio, 872
ricaduta radiattiva, 812
ricristallizzazione, 567
riducente, F90
riduzione, F86
rifiuti radioattivi, 820
righe spettrali, 6
riscaldamento, curve di, 290
risonanza, 87
– ibrido di, 87
– paramagnetica elettronica (EPR), 41
RNA, 872, 873, 874
röntgen equivalente uomo (rem), 809
Rowland, Sherwood, 671
Rutherford, Ernest, 3, 796, 797, 804
rutherfordio, 805
rutilo, 755
Rydberg, Johannes, 7
– costante di, 7, 8
– formula di, 7, 8

S

saccarosio, 218
sale, F83
– di Epsom, 703
– di nylon, 862
– inglese, 703
– iodato, 739
salgemma, 227, 612
– struttura tipo, 227
sangue umano, 538
– pH, 538
– – meccanismi di controllo, 538
saponi, 400
– al litio, 698
SAR (relazione struttura-attività), 111
SATP (temperatura e pressione ambiente standard), 169
SBR (gomma stirene-butadiene), 864
scala
– Celsius, 164
– Kelvin, 164
scandio, 755
– configurazione elettronica, 49
SCD (stadio cineticamente determinante), 654
schermi LCD (*liquid cristal display*), 212, 244
– super-twist, 212
schiuma, 405
Schrödinger, Erwin, 24
– equazione di, 25
– – atomi multielettronici, 44
– – atomo di idrogeno, 71
– – interpretazione di Born della, 24
scienza dei materiali, F4
scintillatore, 809, 810
scorie, 758
– nucleari, trattamento, 821
– radioattive, 820
secondo ⟨s⟩, F6
selenio, 730
semicella, 580
semiconduttore/i, 240, 242, 714, 715
– di tipo n, 242
– di tipo p, 242
– estrinseco, 242
– intrinseco, 242
semireazioni, 571
separazione del campo dei ligandi, 779
– determinazione, 779
sequenza di reazione, 301
serie
– di Balmer, 7
– di Lyman, 7
– radioattiva, 802
– – del torio-232, 803
– – dell'uranio-235, 803
– – dell'uranio-238, 803
sezione d'urto (molecolare), 664
sfalerite, 730, 763
sfera di coordinazione, 766
SHE (elettrodo standard a idrogeno), 590
sievert (Sv), 809
silano/i, 106, 718, 714
silicati, 235
silice, 235, 258, 712, 714, 716
– gel di, 716
silicio, 714
– amorfo, 714
– composti, 716, 717
siliconi, 867
silvite, 699
simboli
– di Lewis, 74
– di stato nelle reazioni chimiche, F67
«simile scioglie simile», regola, 399
sintesi chimica, F24
Sistema Internazionale (SI), F6
sistema/i
– a due componenti, equilibri di fase, *v.* equilibri di fase nei sistemi a due componenti
– a un solo componente, equilibri di fase, *v.* equilibri di fase nei sistemi a un solo componente
– termodinamico, 261
– – aperto, 262
– – chiuso, 262
– – isolato, 262
Slater, John, 125
smagnetizzazione adiabatica nucleare, 338
smeraldo, 700
smeriglio, 257
soda, 698
– per le pulizie, 698
sodio, 696, 697
– composti, 698
– imminodisuccinato, 771
– laurato, 211
– produzione industriale, 612
– sodio-24, 804
sol, 405
solfato
– di alluminio, 708
– di magnesio, 703
solfiti, 734
solfuro
– di carbonio, 400
– di ferro(II), 733
– di idrogeno, 733
– di rame(II), 567
– di zinco, 763, 810
solido/i, F5, 215–230
– amorfi, 215
– cristallini, 72, 215
– – reticolo cristallino, 223; *v. anche* struttura, dei solidi metallici
– – solidi ionici, 72, 217, 227
– – – stima della densità, 229
– – – struttura tipo cloruro di cesio, 228
– – – struttura tipo salgemma, 227
– – – struttura tipo zincoblenda, 228
– – solidi metallici, 217, 220
– – – deduzione della struttura dalla densità, 225
– – – struttura compatta, 221
– – – struttura cubica compatta, 222
– – – struttura esagonale compatta, 222
– – solidi molecolari, 217, 218
– – solidi reticolari, 217, 218
– superficie, 216
Solomon, Susan, 671
solubilità, 398–407
– di un gas in un liquido, 401
– – calcolo, 401
– – legge di Henry, 401
– e temperatura, 402
– limiti, 398
– molare, 399, 557
– – calcolo dal prodotto di solubilità, 558
– regola «simile scioglie simile», 399
– termodinamica della dissoluzione, 402
– – entalpia di dissoluzione, 402
– – – limite, 402
soluto/i, F57, 390
soluzione/i, F57–F64
– acida, F79
– acquose, F36, F58
– – e precipitazione, F72–F77
– – – elettrolita/i, F72
– – – – deboli, F73
– – – – forti, F73
– – – reazioni di precipitazione, F74
– – – – applicazioni, F76
– – – – equazione ionica completa, F74
– – – – equazione ionica netta, F75
– basica, F79
– cristallizzazione, F57
– di acidi poliprotici, 513
– – costanti di acidità, 513
– – pH, 513
– di Ringer lattato, 538
– di sali degli acidi poliprotici, 514
– – calcolo del pH della soluzione di un sale anfiprotico, 515
– diluizione, F62
– elettrolitica, F72
– ideale, 390
– isotoniche, 417
– madre, F62
– metallo-ammoniacali, 697
– molarità, F59
– molto diluite
– – di acidi deboli, 526
– – – calcolo del pH, 526
– – – – nei casi in cui si deve considerare l'autoprotolisi dell'acqua, 527
– – di acidi e di basi forti, 524
– – – calcolo del pH di una soluzione molto diluita di un acido forte, 525
– non acquose, F58
– non elettrolitica, F72
– precipitazione, F57
– reale, 390
– satura, 399
– soluti, F57
– solvente, F57
– tampone, *v.* tampone
– volume, F61
solvente, F57, 390
sopraffusione, 292
sostanza/e, F5
– diamagnetica, 143
– idrofila, 400
– idrofoba, 400
– insolubile, F72
– otticamente attiva, 774
– paramagnetica, 143
– solubile, F72
– termodinamicamente instabili, 357
– – labili, 357
– – non labili, 357
– termodinamicamente stabili, 357
sostituzione
– elettrofila, 843
– nucleofila, 848
sottogusci, 34
sottoraffreddamento, 292
sottostrati, 35

sovrapotenziale, 608
sovrapposizione degli orbitali, 125
sovratensione, 608
spatofluoro, 737
spettri
– al femtosecondo, 628
– atomici, 6
– – righe spettrali, 6
– – spettro dell'atomo di idrogeno, 6, 7, 17
– – – serie di Balmer, 7
– – – serie di Lyman, 7
– – spettro di assorbimento, 8
spettrometro
– di massa, F18
– fotoelettronico, 140
spettroscopia, 4, 627
– fotoelettronica (PES), 140
spin
– appaiati, 46
– elettronico, 40
– – principio di esclusione di Pauli, 46
– – scoperta, 41
– paralleli, 47
spontaneità di un processo, 353
SQUID (dispositivo superconduttore a interferenza quantica), 143
stabilità nucleare, 800
stadio cineticamente determinante (SCD), 654
stagno, 715
stannano, 106
stato/i
– di aggregazione, F5
– di ossidazione, F87
– di transizione, 667
– – teoria dello, *v.* teoria dello stato di transizione
– eccitato, 48
– fondamentale (atomo), 32
– standard, 297
stearato di sodio, 400, 401
stechiometria delle reazioni, F95–F102
– analisi volumetrica, F98
– previsione da massa a massa, F96
– previsione da mole a mole, F95
Stefan, Josef, 11
Stefan–Boltzmann, legge di, 11
stereoisomeri (idrocarburi alifatici), 772, 832
Stern, Otto, 41
STM (microscopia a scansione per effetto tunnel), 216
STP (temperatura a pressione standard), 169
Strassman, Fritz, 818
strato, 34
stress ossidativo, 95
stronzio, 701
– stronzio-87, 804
– stronzio-90, 812
struttura
– chimica
– – modello a spazio pieno, F26
– – modello ball-and-stick (a sfere e aste), F26
– – per segmenti, F26
– dei solidi metallici
– – compatta, 221
– – cubica a corpo centrato, 223
– – cubica a facce centrate, 223
– – cubica compatta, 222
– – cubica primitiva, 223
– – esagonale compatta, 222
sublimazione, 289
– entalpia di, 289
substrato, 675
superconduttività, 243
superconduttori, 240, 243
– ad alta temperatura (HTSC), 243
superficie
– di contorno (orbitale), 38
– di energia potenziale, 668
– di potenziale elettrostatico, 115
superfosfato, 726
superossido di potassio, 178, 697
surfattante, 401
surriscaldamento, 292
sviluppo sostenibile, F4
Synroc, 822

T

tabella di equilibrio, 445
tallio, configurazione elettronica, 49
tampone/i, 530–539
– acido, 532
– azione tampone, 530
– basico (alcalino), 532
– calcolo del pH, 532
– calcolo della variazione di pH, 533
– capacità tamponante, 537
– composizione, 531
– – di una soluzione tampone con un pH determinato, 536
– equazione di Henderson–Hasselbalch, 535
– fisiologici, 538
tavola periodica, F21
– blocchi, F21, 53
– e configurazione elettronica, 48, 49
– gruppi, F21
– – principali, F21, 54
– periodi, F21, 54
– struttura, 53
tecnezio, 804
– tecnezio-97, 804
– tecnezio-99, 804
– tecnezio-99m, 804
tecnica stopped flow (a flusso interrotto), 627
teflon, 740
tellurio, 730
temperatura
– critica, 385
– di congelamento, 381
– e pressione ambiente standard (SATP), 169
– e pressione standard (STP), 169
tempo di dimezzamento, 811
– di reazioni del primo ordine, 642
tensioattivo, 401
tensione superficiale, 210
teorema dell'equipartizione, 280
teoria, F4
– cinetica molecolare (KMT), 184
– degli orbitali molecolari (MO), *v.* orbitali molecolari, teoria
– degli urti molecolari, 663
– – espressione della costante cinetica, 665
– – frequenza d'urto, 664
– – meccanismo degli urti, 666
– – orientamento delle molecole, 666
– – – fattore sterico, 666
– – – requisito sterico, 666
– – sezione d'urto, 664
– – velocità media relativa delle molecole, 664
– del campo cristallino, 778
– – separazione del campo dei ligandi, 779
– – – determinazione, 779
– del campo dei ligandi, 787
– del complesso attivato, 667
– dello stato di transizione, 667
– di Brønsted–Lowry, *v.* Brønsted–Lowry, teoria di
– di Lewis, 476
– quantistica, 11–22
– – dualismo onda-particella, 17
– – effetto fotoelettrico, 13
– – – interpretazione di Einstein, 14, 15
– – ipotesi dei quanti di Planck, 13
– – principio di indeterminazione, 19
– – radiazione di corpo nero, 11
terapia/e
– anticancro, 804, 805
– basata sulla cattura di neutroni da boro, 805
Terilene, 861
termochimica, 294–308
– entalpia
– – densità di, 298
– – di reazione, 294
– – – combinazioni di, 301
– – – interpretazione in base ai dati sperimentali, 294
– – – relazione tra ΔH e ΔU, 295
– – – variazione con la temperatura, 307
– – – – legge di Kirchhoff, 307
– – specifica, 298
– – standard
– – – di combustione, 298
– – – di formazione, 303
– – – – applicazione al calcolo dell'entalpia standard di reazione, 305
– – – – deduzione dalle entalpie di combustione, 306
– – – di reazione, 297
– legge di Hess, 301
– – applicazione, 302
termodinamica, 261
– prima legge, 259, 275
– seconda legge, 260, 318
– terza legge, 260, 336
termogramma, 291
terre rare, 750
test di Tollens, 852
tetracloroetene, 399
tetraclorometano, 120, 377
tetracloruro
– di carbonio, 717
– di silicio, 717
– di titanio, 860
tetrafluoroborato, 99
tetrafluoruro di xenon, 744
tetramesitildisilene, 712
tetrossido
– di azoto, 457
– di xenon, 745
Thomson, Joseph John, 2
Thomson, William, 196
timina, 872
timolo, 850
titanato di bario, 257
titanio, 755
– configurazione elettronica, 49
titolante, F98, 541
titolazione/i, F98, 541
– acido-base, F98, 541–554
– – indicatori acido-base, 549
– – – punto finale, 550, 551
– – titolazioni acido forte-base debole e acido debole-base forte, 544
– – – calcolo del pH al punto stechiometrico della titolazione di un acido debole con una base forte, 545
– – – calcolo del pH durante la titolazione di un acido debole o di una base debole, 547
– – – calcolo del pH prima che si raggiunga il punto stechiometrico durante una titolazione acido debole-base forte, 548
– – titolazioni acido forte-base forte, 541
– – – calcolo dei punti della curva del pH, 542
– – – calcolo del pH, 542
– – titolazioni degli acidi poliprotici, 551
– redox, F98
Tollens, test di, 852
toluene, 390, 391, 393, 394, 881
tomografia a emissione di positroni (PET), 804
TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*), 671
torio-232, 803
tornasole, 550
torr (Torr), 160
Torricelli, Evangelista, 158
Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS), 671
traccianti radioattivi, 813
transesterificazione, 853
transizione
– a trasferimento di carica, 783
– di fase, 373
– di stato, 373
– tra livelli energetici, 8
trasferimento protonico, 473
– entalpia di (acidi binari), 495
– tra molecole di acqua, 479
trasformazione/i
– chimica, F6, F66
– fisica, F6
– isoterma, 163
– spontanee, 317
trasmutazione
– degli elementi, 804
– indotta da neutroni, 805
– nucleare, 798
tremolite, 236
triclorometano, F39, 120
triclororo
– di boro, 707
– di fosforo, 96, 723
trifluoruro
– di azoto, 722
– di boro, 98, 112, 707, 709
triioduro di azoto, 722
trimero del triossido di zolfo, 734
trimetilammina, F82, 854
2,2,4-trimetilpentano, 881
2,4,6-trinitrofenolo, 842
triossido
– di diazoto, 724
– di xenon, 745
– di zolfo, 459, 633, 734
tris(etilendiammino) cobalto(III), 771
tristearina, 853
trizio, F20, 812
Trouton, regola di, 325
tubo fotomoltiplicatore, 810

U

Uhlenbeck, George, 40
unità
– di misura, F6
– – derivate, F6
– – fattori di conversione, F7
– – fondamentali, F6
– formula, F29
universo (termodinamica), 261
uracile, 872
uranio, 796
– arricchimento, 821
– estrazione, 821
– uranio-233, 819
– uranio-235, 798, 803, 819, 820, 821
– uranio-238, 803, 812, 814, 819, 821
urti molecolari, teoria degli, *v.* teoria degli urti molecolari

V

valenza, 82, *v. anche* legami di valenza, teoria
– variabile, 73
van der Waals, Johannes, 193
– equazione di, 193
– – calcolo della pressione di un gas reale, 195
– interazione di, 204
– parametri di, 193
– raggio di, 55
van't Hoff, Jacobus Hendricus
– equazione di, 419, 460
– fattore di, 416
vanadio, 756
vanillina, 844, 851
vapore, F5, 374, 385
– acqueo ed effetto serra, 691
– pressione di, *v.* pressione di vapore
vaporizzazione, 288
– entalpia di, 288
– entropia di, 325
– entropia standard di, 325
velocità, F10
– della luce, 5
– di effusione (gas), 182
– di reazione, 625–635
– – costante cinetica, 630
– – iniziale, 629
– – istantanea, 628
– – legge cinetica, 630
– – media, 625
– – – calcolo, 626
– – misura sperimentale, 627
– – – spettri al femtosecondo, 628
– – – spettrochimica, 627
– – – tecnica stopped flow (a flusso interrotto), 627
– – ordine complessivo (totale) di reazione, 632
– – – determinazione dell'ordine di reazione e della legge cinetica dai dati sperimentali, 633
– – reazione del primo ordine, 631
– – reazione del secondo ordine, 631
– – reazione di ordine zero, 631
– istantanea, 625
– media, 625
– – delle molecole, 182
– – relativa (molecole di un gas), 664
– netta di formazione, 652
vetrificazione, 821
vetro, 258
– al borosilicato, 258
– alla calce-soda, 258
viscosità, 209
vita ed energia libera, 370
volatilità e forze intermolecolari, 374
volt (V), 581
volume, F6
– molare (gas), 169
Voyager 2, 814
VSEPR (modello della repulsione tra coppie di elettroni del guscio di valenza), *v.* modello VSEPR

W

Waage, Peter, 426
Wien, Wilhelm, 11
– legge di, 12

X

xenon, 744

Z

zeoliti, 405, 674
zero assoluto, 337
Ziegler–Natta, catalizzatori di, 860
zinco, 603, 763
– metallico, reazione con ioni rame(II), 579
– ormone master, 766
– passivato, 603
zincoblenda, 228
– struttura tipo, 228
zircone, 236
zolfo, 400, 401, 729
– composti con l'idrogeno, 733
– diagramma di stato, 382
– ossidi e ossiacidi, 733
zwitterioni, 854

I PREFISSI SI

z
zepto-
10^{-21}

a
atto-
10^{-18}

f
femto
10^{-15}

p
pico-
10^{-12}

n
nano-
10^{-9}

μ
micro-
10^{-6}

m
milli-
10^{-3}

c
centi-
10^{-2}

d
deci-
10^{-1}

da
deca-
10

h
etto-
10^{2}

k
kilo-
10^{3}

M
mega-
10^{6}

G
giga-
10^{9}

T
tera-
10^{12}

P
peta-
10^{15}

LE COSTANTI FONDAMENTALI

Nome	Simbolo	Valore
Unità di massa atomica	m_u	$1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg
Costante di Avogadro	N_A	$6{,}022\,14 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Costante di Boltzmann	k	$1{,}380\,65 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}
Carica elementare	e	$1{,}602\,18 \times 10^{-19}$ C
Costante di Faraday	$F = N_A e$	$9{,}648\,53 \times 10^{4}$ C·mol^{-1}
Costante dei gas	$R = N_A k$	8,314 47 J K^{-1} ·mol^{-1}
		8,314 47 L·kPa·K^{-1}·mol^{-1}
		$8{,}205\,74 \times 10^{-2}$ L·atm·K^{-1}·mol^{-1}
		62,36 37 L·Torr·K^{-1}·mol^{-1}
		$8{,}314\,47 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}
Massa dell'elettrone	m_e	$9{,}109\,38 \times 10^{-31}$ kg
Massa del neutrone	m_n	$1{,}674\,93 \times 10^{-27}$ kg
Massa del protone	m_p	$1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg
Costante di Planck	h	$6{,}626\,08 \times 10^{-34}$ J·s
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}054\,57 \times 10^{-34}$ J·s
Costante di Rydberg	$\mathcal{R}$	$3{,}289\,84 \times 10^{15}$ Hz
Velocità della luce	c	$2{,}997\,92 \times 10^{8}$ m·s^{-1}
Accelerazione standard in caduta libera	g	9,806 65 m·s^{-2}
Permettività nel vuoto	ε_0	$8{,}854\,19 \times 10^{-12}$ J^{-1}·C^2·m^{-1}

RELAZIONI TRA LE UNITÀ[a]

Proprietà	Unità comune	Unità SI
Massa	2,205 lb (lb = libbra	1,000 kg
	1,000 lb	453,6 g
	1,000 oz (oz = oncia)	28,35 g
	1,000 ton (= 2000 lb)	907,2 kg
	1 t (t = tonnellata)	**10^3 kg**
Lunghezza	1,094 yd (yd = iarda)	1,000 m
	0,3937 in (in = pollice)	1,000 cm
	0,6214 mi (mi = miglio)	1,000 km
	1 in	**2,54 cm**
	1 ft (ft = piede)	**30,48 cm**
	1,000 yd	0,9144 m
	1 Å (Å = angstrom)	**10^{-10} m**
Volume	**1 L (L = litro)**	**10^3 cm^3**
	1,000 gal (gal = gallone)[b]	$3{,}785 \times 10^3$ cm^3 (3,785 L)
	1,00 ft^3 (ft^3 = piede cubico)	$2{,}83 \times 10^{-2}$ m^3 (28,3 L)
	1,00 qt (qt = quarto)[b]	$9{,}46 \times 10^2$ cm^3 (0,946 L)
Tempo	**1 min (min = minuto)**	**60 s**
	1 h (h = ora)	**3600 s**
	1 giorno	**86 400 s**
Pressione	**1 atm (atm = atmosfera)**	**$1{,}013\,25 \times 10^5$ Pa**
	1,000 Torr o 1,000 mmHg	133,3 Pa
	1,000 psi (psi = libbre per pollice quadrato)	$6{,}895 \times 10^3$ Pa
	1 bar	**10^5 Pa**
Energia	**1 cal**	**4,184 J**
	1 eV	$1{,}602\,18 \times 10^{-19}$ J; 96,485 kJ·mol^{-1}
	1 C·V	**1 J**
	1 kWh	**$3{,}600 \times 10^3$ kJ**
	1 L·atm	101,325 kJ

Conversioni di temperatura
(Temperatura Fahrenheit)/°F = $\frac{9}{5}$ × (temperatura Celsius)/°C + 32
(Temperatura Celsius)/°C = $\frac{5}{9}$ × [(temperatura Fahrenheit)/°F − 32]
(Temperatura Kelvin)/K = (temperatura Celsius)/°C + 273,15

[a] Le unità stampate in grassetto sono esatte.

[b] Il quarto e il gallone europei e quelli canadesi sono 1,201 volte maggiori.

Titolo originale: *Chemical Principles: The Quest for Insight* 7th Edition
First published in the United States by W.H. Freeman and Company.
Copyright © 2016 by W.H. Freeman and Company. All Rights Reserved.

Traduzione: Silvia Cacciari, Davide Ceratti, Andrea Renzetti

© 2018 Zanichelli editore S.p.A., via Irnerio 34, 40126 Bologna [32097]
www.zanichelli.it

I diritti di elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale su supporti di qualsiasi tipo (inclusi magnetici e ottici), di riproduzione e di adattamento totale o parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche), i diritti di noleggio, di prestito e di traduzione sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633. Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E.
Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico, commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume.

Le richieste vanno inoltrate a:
Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali
Corso di Porta Romana, n. 108
20122 Milano
e-mail autorizzazioni@clearedi.org e sito web www.clearedi.org.

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo
http://zanichelli.it/fotocopie-opere-escluse

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La loro fotocopia per i soli esemplari esistenti nelle biblioteche è consentita, oltre il limite del 15%, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei ed archivi, la facoltà di cui all'art. 71 - ter legge diritto d'autore.
Per permessi di riproduzione, anche digitali, diversi dalle fotocopie rivolgersi a ufficiocontratti@zanichelli.it

Coordinamento redazionale: Marika De Acetis

Redazione: Red&Graph, Firenze

Progetto grafico e impaginazione: Massimo Vallese, Firenze

Indice analitico: Stilgraf, Bologna

Copertina:
– *Progetto grafico*: Falcinelli & Co., Roma
– *Immagine di copertina*: © Isabelle Lafrance Photography/Getty Images

Prima edizione italiana: giugno 2002

Seconda edizione italiana: settembre 2005

Terza edizione italiana: aprile 2012

Quarta edizione italiana: luglio 2018

Ristampa

5 4 3 2 1 2018 2019 2020 2021 2022

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli:
sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra essi.
L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro
privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.
Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro scrivere al seguente indirizzo:

Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34
40126 Bologna
fax 051293322
e-mail: linea_universitaria@zanichelli.it
sito web: www.zanichelli.it

Prima di effettuare una segnalazione è possibile verificare se questa sia già stata inviata in precedenza, identificando il libro interessato all'interno del nostro catalogo online per l'Università.

Per comunicazioni di tipo commerciale: universita@zanichelli.it

Stampa: Grafica Ragno
Via Lombardia 25, 40064 Tolara di Sotto, Ozzano Emilia (Bologna)
per conto di Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34, 40126 Bologna