Gabriele Balducci
Ed. C11, 5 piano, stanza 523
tel: 040-5583957
e-mail: balducci@univ.trieste.it

Notizie riguardanti i corsi di CHIMICA GENERALE e LABORATORIO DI CHIMICA GENERALE :

`http://www.dsch.univ.trieste.it/~balducci/biotecnologie/home.html`

Assistenza studenti: tutti i giorni su appuntamento

Testi (qualsiasi altro testo di Chimica Generale di livello universitario oltre a quelli riportati e' accettabile):

Sacco, Pasquali, Marchetti
"Chimica Generale e Inorganica"
Ed. Ambrosiana

J.C. Kotz, P. Treichel
"Chimica"
seconda edizione
Ed. EdiSES

P. Zanello, S. Mangani, G. Valensin
"Le Basi della Chimica"
Ed. Ambrosiana

G. Bandoli, A. Dolmella, G. Natile
"Chimica di Base"
Ed. EdiSES

Esercizi:
I. Bertini, F. Mani
"Stechiometria–una avvio allo studio della chimica"
Ed. Ambrosiana

Alcune definizioni

- **materia**: tutto cio' che ha massa e occupa spazio
- **fase**: porzione di materia omogenea in ogni sua parte (cioe' le sue proprieta' chimiche e fisiche non dipendono dal punto in cui vengono misurate)
  - **solido**: fase caratterizzata da volume e forma propri
  - **liquido**: fase caratterizzata da volume proprio, ma non da forma propria (assume la forma del contenitore)
  - **gas**: fase priva di volume e forma propri
- **atomi**: particelle (che per i nostri scopi possiamo considerare) indivisibili costituenti la materia. Esistono circa un centinaio di diversi tipi di atomi
- **molecole**: aggregati di due o piu' atomi legati fra loro in modo definito
- **elemento**: materia costituita da un solo tipo di atomi
- **composto**: materia costituita da un unico tipo di molecola contenente due o piu' atomi di tipo diverso
- **miscele**: materia costituita da piu' composti e/o elementi
  - **omogenee (soluzioni)**: miscele in cui le proprieta' chimico-fisiche non dipendono dal punto in cui vengono misurate
    - **soluto/i**: componenti di una soluzione presenti in concentrazione minore
    - **solvente**: componente di una soluzione presente in concentrazione largamente maggiore di quella di tutti gli altri
  - **eterogenee**: miscele in cui e' possibile identificare porzioni aventi proprieta' chimico-fisiche diverse

- **proprieta' fisiche e chimiche**: massa, volume, pressione, temperatura, indice di rifrazione, reattivita'...
  - **estensive**: dipendono dalla quantita' di materia. Es. massa, volume
  - **intensive**: non dipendono dalla quantita' di materia. Es. temperatura, concentrazione, densita'

Unita' di misura del S.I.

massa	chilogrammo	kg
lunghezza	metro	m
tempo	secondo	s
temperatura	kelvin	K
quantita' di sostanza	mole	mol
corrente elettrica	ampere	A
intensita' luminosa	candela	cd

Multipli e sottomultipli

pico-	$\times 10^{-12}$	p
nano-	$\times 10^{-9}$	n
micro-	$\times 10^{-6}$	μ
milli-	$\times 10^{-3}$	m
centi-	$\times 10^{-2}$	c
deci-	$\times 10^{-1}$	d
etto-	$\times 10^{2}$	h
chilo-	$\times 10^{3}$	k
mega-	$\times 10^{6}$	M
giga-	$\times 10^{9}$	G
tera-	$\times 10^{12}$	T

Unita' di misura derivate

Esempi:

- area: m^2
- volume: m^3
- energia: forza $\times$ spostamento $\cdots$ $kg\frac{m^2}{s^2} = J$

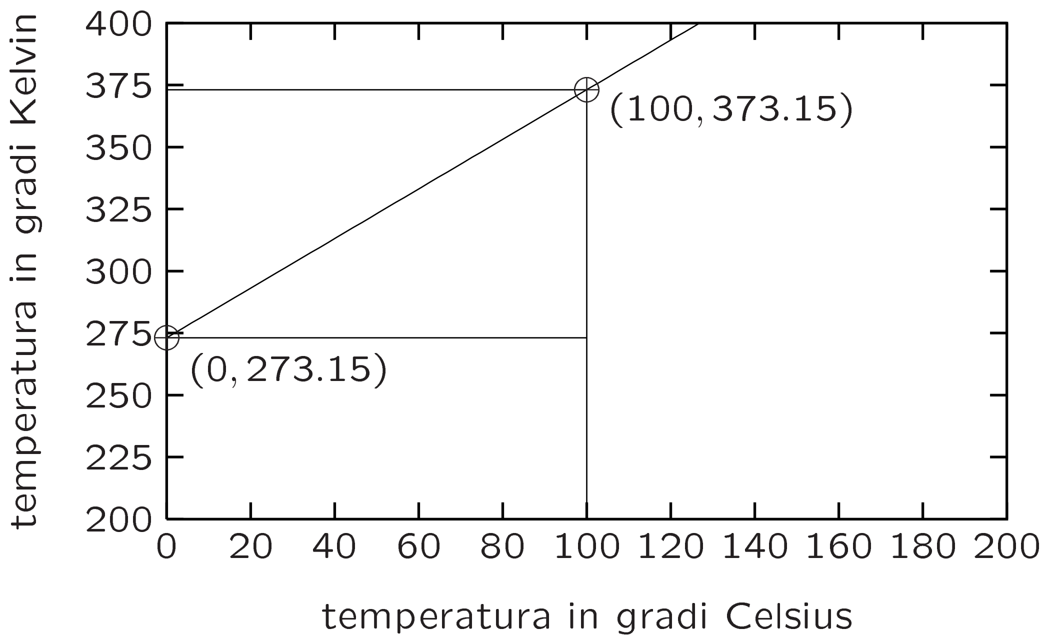
Differenza tra massa e peso

Densita':

- proprieta' intensiva: massa corrispondente all'unita' di volume
- concetto di "equivalenza" e di "divisione" o "rapporto" (esempio del prezzo unitario di una merce)

Temperatura

- proprieta' intensiva della materia che dice se due corpi sono o meno in equilibrio termico fra di loro
- scala Celsius
- scala assoluta (Kelvin) e conversione Celsius$\rightleftharpoons$Kelvin



$$K = C + 273.15$$
$$C = K - 273.15$$

Equivalenza e il concetto di divisione

- quantita' equivalenti

- il rapporto (divisione) fra due quantita' equivalenti dice quanto "numeratore" equivale ad **una unita'** di "denominatore".

  Esempio 1 *Se* 1.45 kg *di insalata costano (equivalgono a)* 1760 $£$, *allora* 1760/1.45 $£/kg$ *e' il costo di* 1 kg *di insalata e* 1.45/1760 $kg/£$ *e' il peso di insalata corrispondente ad* 1 $£$

  Esempio 2 *La densita' e' definita come il rapporto tra la massa di una certa sostanza ed il volume ad essa equivalente:*

  $$d = \frac{m}{V}$$

  La densita' rappresenta quindi la massa corrispondente ad un'unita' di volume della sostanza.

  Analogamente, l'inverso della densita':

  $$\frac{1}{d} = \frac{V}{m}$$

  rappresenta il volume di sostanza corrispondente ad un'unita' di massa

- dati due valori equivalenti q°_A e q°_B di due grandezze A e B, per conoscere la quantita' q_B di B corrispondente ad una data quantita' q_A di A, bisogna moltiplicare la quantita' di B equivalente ad **una unita'** di A (cioe' q°_B/q°_A) per la quantita' totale di A:

$$q_B = \left(\frac{q^\circ_B}{q^\circ_A}\right) q_A$$

Esempio 3 *1.45 kg di insalata costano (equivalgono a) 1760 £. Quanto costano 5.35 kg di insalata?*

costo di 5.35 kg di insalata	$=$	*costo di 1 kg di insalata*	$\times$	*quantita' totale di insalata*
	$=$	$\frac{1760}{1.45}\ \frac{£}{kg}$	$\times$	5.35 kg
	$=$	6494 £		

Esempio 4 *La densita' a 298 K del mercurio e' 13.51 g/ml. Quale volume occupano 48 g di metallo a 298 K?*

volume occupato da 48 g di mercurio	$=$	*volume occupato da 1 g di mercurio*	$\times$	*massa totale di mercurio*
	$=$	$\frac{1}{13.51}\ \frac{ml}{g}$	$\times$	48 g
	$=$	3.55 ml		

- tutte le equazioni che si scrivono devono essere coerenti nelle unita' di misura

  Esempio 5

$$
\begin{aligned}
\textit{volume} &= \frac{1}{\textit{densita'}} \times \textit{massa} \\
ml &= \frac{1}{\frac{g}{ml}} \times g \\
&= \frac{ml}{g} \times g \\
&= ml
\end{aligned}
$$

- percentuale: data una quantita' q_A di A e una quantita' q_B di B, la percentuale di A rispetto a B si definisce come "quanto A corrisponde a 100 unita' di B". Quindi:

$$
\begin{aligned}
\boxed{\begin{array}{c}\text{percentuale di}\\ A \text{ rispetto a } B\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}\text{quantita' di } A\\ \text{corrispondente}\\ \text{a 1 unita' di } B\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{quantita'}\\ \text{totale di } B\end{array}} \\
&= \frac{q_A}{q_B} \times 100
\end{aligned}
$$

- Si verifica facilmente che, se una quantita' q_T di T e' data dalla somma di altre quantita' q_A q_B $q_C \ldots$ di A B $C \ldots$, allora la somma delle percentuali $(\%)_A$ $(\%)_B$ $(\%)_C$ $\ldots$ di A B $C \ldots$ rispetto a T e' pari a 100:

$$
\begin{aligned}
(\%)_A &= \frac{q_A}{q_T} \times 100 \\
(\%)_B &= \frac{q_B}{q_T} \times 100 \\
(\%)_C &= \frac{q_C}{q_T} \times 100 \\
&\ldots \\
(\%)_A + (\%)_B + (\%)_C + \cdots &= \frac{q_A}{q_T} \times 100 + \frac{q_B}{q_T} \times 100 + \frac{q_C}{q_T} \times 100 + \cdots \\
&= \frac{100}{q_T} (q_A + q_B + q_C + \cdots) \\
&= \frac{100}{q_T} q_T \\
&= 100
\end{aligned}
$$

Esempio 6 *In un gruppo di 13 persone ci sono 4 persone bionde. Qual'e' la percentuale dei biondi rispetto al numero totale di persone? E qual'e' la percentuale dei biondi rispetto ai non-biondi?*

$$\boxed{\begin{array}{c}\textit{percentuale di}\\ \textit{biondi rispetto}\\ \textit{al totale}\end{array}} = \boxed{\begin{array}{c}\textit{persone bionde}\\ \textit{corrispondenti}\\ \textit{ad una persona}\\ \textit{del gruppo}\end{array}} \times 100$$

$$= \frac{\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero di}\\ \textit{persone bionde}\end{array}}}{\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero totale}\\ \textit{di persone nel}\\ \textit{gruppo}\end{array}}} \times 100$$

$$= \frac{4}{13} \times 100$$

$$= 30.77\%$$

$$\boxed{\begin{array}{c}\textit{percentuale di}\\ \textit{biondi rispetto}\\ \textit{ai non-biondi}\end{array}} = \boxed{\begin{array}{c}\textit{persone bionde}\\ \textit{corrispondenti}\\ \textit{ad una persona}\\ \textit{non-bionda}\end{array}} \times 100$$

$$= \frac{\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero di}\\ \textit{persone bionde}\end{array}}}{\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero di}\\ \textit{persone}\\ \textit{non-bionde nel}\\ \textit{gruppo}\end{array}}} \times 100$$

$$= \frac{4}{13-4} \times 100$$

$$= 44.44\%$$

Esempio 7 *Una miscela contiene* 12.5 g *di cloruro d'ammonio e* 27.3 g *di nitrato di potassio. Qual'e' la percentuale di cloruro d'ammonio rispetto alla massa totale della miscela?*

$$
\begin{aligned}
\boxed{\begin{array}{c}\textit{percentuale di}\\ \textit{cloruro}\\ \textit{d'ammonio}\\ \textit{rispetto al}\\ \textit{totale}\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{massa di}\\ \textit{cloruro}\\ \textit{d'ammonio}\\ \textit{corrispondente}\\ \textit{ad } 1\ g \textit{ di}\\ \textit{miscela}\end{array}} \times 100 \\
&= \frac{\boxed{\begin{array}{c}\textit{massa di}\\ \textit{cloruro}\\ \textit{d'ammonio}\end{array}}}{\boxed{\begin{array}{c}\textit{massa della}\\ \textit{miscela}\end{array}}} \times 100 \\
&= \frac{12.5}{12.5 + 27.3}\,\frac{g}{g} \times 100 \\
&= 31.41\%
\end{aligned}
$$

Esempio 8 *Una lega e' costituita da ferro e rame. La percentuale in massa di ferro rispetto al totale e'* 85.4%. *Quanti* kg *della lega contengono* 0.76 kg *di rame?*

$$
\begin{aligned}
\boxed{\begin{array}{c}kg\ \textit{di lega}\\ \textit{corrispondenti a}\\ 0.76\ kg\ \textit{di rame}\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}kg\ \textit{di lega}\\ \textit{corrispondenti a}\\ 1\ kg\ \textit{di rame}\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{quantita' totale}\\ \textit{di rame}\end{array}} \\
&= \frac{\boxed{kg\ \textit{di lega}}}{\boxed{\begin{array}{c}kg\ \textit{di rame}\\ \textit{corrispondenti}\end{array}}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{quantita' totale}\\ \textit{di rame}\end{array}} \\
&= \frac{100}{100-85.4}\,\frac{kg}{kg} \times 0.76\ kg \\
&= 5.21\ kg
\end{aligned}
$$

I punti fondamentali della **teoria atomica** della materia:

- La materia e' costituita da atomi
- Esistono diversi tipi di atomi, ciascuno con caratteristiche (es. massa) proprie
- Ogni atomo e' costituito da un nucleo compatto contenente protoni (carichi positivamente) e neutroni (elettricamente neutri), circondato da elettroni (carichi negativamente). In un atomo neutro, il numero dei protoni e' uguale a quello degli elettroni
- Tutti gli atomi di un dato elemento possiedono lo stesso numero di protoni (e quindi di elettroni): tale numero e' detto numero atomico (simbolo "Z"). (Nella tavola periodica, tutti gli elementi sono ordinati secondo il loro numero atomico)
- Gli atomi di un dato elemento possono differire nel numero di neutroni contenuti nel nucleo. La somma del numero di protoni e di quello di neutroni e' detta numero di massa (simbolo "A")
- Atomi aventi lo stesso numero atomico, ma diverso numero di massa si dicono "isotopi". Es: ${}^1_1H$, ${}^2_1H$, ${}^3_1H$
- I composti sono costituiti da molecole, cioe' aggregati di atomi (diversi) legati fra loro in modo definito; molecole uguali sono costituite dagli stessi atomi, nello stesso rapporto e legati nello stesso modo (es. H_2O)
- Una reazione chimica consiste nel riarrangiamento (rottura e/o formazione di legami) degli atomi in uno o piu' composti messi a contatto sotto opportune condizioni

  Esempio 9

  $$2C_3H_8 + 10O_2 = 6CO_2 + 8H_2O$$

- Nelle reazioni chimiche la massa viene conservata

  Esempio 10

  $$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

Una prima panoramica della tavola periodica

- periodi
- gruppi: tutti gli elementi di uno stesso gruppo presentano similitudini, soprattutto nelle proprieta' chimiche
- metalli: parte sinistra della tavola periodica
- non metalli: parte destra della tavola periodica
- metalloidi: "diagonale" comprendente B Si Ge As Sb Te
- metalli di transizione: blocco centrale della tavola periodica
- lantanidi e attinidi: nel complesso si chiamano anche "terre rare"

Massa atomica e massa molecolare

- La massa degli atomi si esprime come multiplo di una massa di riferimento ($uma =$ unita' di massa atomica)

- La massa di riferimento e' definita come:

$$1\ uma = \frac{1}{12} \text{ della massa di } {}^{12}_{6}C$$

Esempio 11 *La massa di* ${}^{12}_{6}C$ *e' esattamente* $12\ uma$*, per definizione!*

Esempio 12 *La massa di* ${}^{16}_{8}O$ *e'* 1.33 *volte quella del* ${}^{12}_{6}C$*, cioe':* $1.33 \times 12\ uma = 15.96\ uma$

- La massa delle particelle fondamentali costituenti gli atomi in uma e' la seguente:

protone	$1.007276\ uma$
neutrone	$1.008665\ uma$
elettrone	$0.0005486\ uma$

- La **massa atomica** e' la massa media degli atomi di un certo elemento, tenuto conto della sua distribuzione isotopica.

Esempio 13 *Il* B *e' costituito da* ${}^{10}B$ *al* 19.91% *e da* ${}^{11}B$ *al* 80.09%*. La massa atomica di* ${}^{10}B$ *e'* $5 \times 1.007276 + 5 \times 1.008665 + 5 \times 0.0005486 = 10.0129\ uma$*; la massa atomica di* ${}^{11}B$ *e'* $5 \times 1.007276 + 6 \times 1.008665 + 5 \times 0.0005486 = 11.0093\ uma$*. La massa atomica del* B *e' data dalla media dei due valori calcolata in base alla distribuzione naturale dei due isotopi. Un campione di* N *atomi di* B *contiene* $19.91N/100$ *atomi di* ${}^{10}B$ *e* $80.09N/100$ *atomi di* ${}^{11}B$*: la massa atomica mediata sul numero totale di atomi del campione e':*

$$\begin{aligned}\frac{\frac{19.91N}{100} \times 10.0129 + \frac{80.09N}{100} \times 11.0093}{N} &= \frac{19.91}{100} \times 10.0129 + \\ &\quad \frac{80.09}{100} \times 11.0093 \\ &= 10.81\ uma\end{aligned}$$

- Una molecola e' costituita da diversi atomi legati assieme: la **massa molecolare** e' la somma delle masse atomiche di tutti gli atomi che costituiscono una molecola

  Esempio 14 *La massa molecolare della molecola* Na_2CO_3 *e' data da:* $2 \times 22.99 + 12.01 + 3 \times 16.00 = 105.99\, uma$

La mole

- Le reazioni chimiche coinvolgono particelle (atomi e/o molecole) che si combinano secondo rapporti numerici definiti.

$$2C_3H_8 + 10O_2 = 6CO_2 + 8H_2O$$

- Si pone il problema di contare le particelle coinvolte in una reazione

- Date le dimensioni di atomi e molecole, essi non vengono contati ad uno ad uno, ma in blocchi costituiti sempre dallo stesso numero di particelle. Tale numero, indicato generalmente con $N_\circ$, viene detto **Numero di Avogadro**.

- Il concetto e' identico a quello secondo cui le uova, ad esempio, vengono confezionate e vendute non singolarmente, ma in blocchi di 6 o 12

- La quantita' di materia corrispondente ad un numero di Avogadro di atomi o molecole (in generale di particelle) si definisce **mole** (simbolo mol). Ad esempio, 1 mol di sodio e' la quantita' di sodio corrispondente a un numero di Avogadro di atomi di sodio

- Tanto per rifarci al parallelo con le uova, il concetto di mole e' identico a quello di "dozzina": una dozzina di uova e' una quantita' di uova corrispondente a 12 uova

- Il numero di Avogadro e' un numero molto grande ed e' definito nel modo seguente:

  > Il numero di Avogadro e' il numero di atomi contenuto in 12.0 g di ^{12}C.

  cioe':

  - con una bilancia, pesate 12.0 g dell'isotopo ^{12}C del carbonio
  - contate quanti atomi sono contenuti nel campione che avete appena pesato
  - il numero che ottenete alla fine della conta e' il numero di Avogadro

- Si trova che 12.0 g di ^{12}C contengono 6.02×10^{23} atomi di ^{12}C. Questo e' dunque il valore del numero di Avogadro: $N_\circ = 6.02 \times 10^{23}$

- Dalla definizione di mole si ricava l'equivalenza fra numero di particelle e numero di moli: $N_\circ$ particelle $\Leftrightarrow$ 1 mol; quindi $N_\circ/1 = N_\circ$ rappresenta il numero di particelle corrispondenti ad una mole; $1/N_\circ$ rappresenta il numero di moli corrispondente ad una particella

- Per trovare il numero di moli n corrispondente ad un certo numero di particelle N:

  $$n = \frac{1}{N_\circ} \times N$$

  Per trovare il numero di particelle corrispondente ad un certo numero di moli:

  $$N = N_\circ \times n$$

Esempio 15 *2 mol di O_2 significa $2 \times 6.02 \times 10^{23} = 12.04 \times 10^{23}$ molecole di O_2, esattamente come 2 dozzine di uova significa $2 \times 12 = 24$ uova.*

Esempio 16 *A quante moli di Zn corrispondono 1000000000 di atomi di Zn?*

$$\begin{aligned}
\text{moli di } Zn &= \boxed{\begin{array}{c}\text{moli di } Zn\\ \text{corrispondenti}\\ \text{ad un atomo di}\\ Zn\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{numero totale}\\ \text{di atomi di } Zn\end{array}} \\
&= \frac{1}{N_\circ}\ \frac{1}{\frac{atomi}{mol}} \times 1000000000\, atomi \\
&= \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \frac{mol}{atomi} \times 1000000000\, atomi \\
&= 1.6611296 \times 10^{-15}\, mol \\
&= 0.0000000000000166113\, mol
\end{aligned}$$

Conversione tra unita' di massa atomica (uma) e g

- Dalla definizione di uma sappiamo che:

$$\boxed{\text{massa di 1 atomo di } {}^{12}C \text{ in } uma} = 12\, uma$$

- Dalla definizione di mole, si ricava:

$$\boxed{\text{massa di 1 atomo di } {}^{12}C \text{ in } g} = \frac{12}{N_\circ}\, g$$

- L'equivalenza tra uma e g e' dunque:

$$12\, uma \Leftrightarrow \frac{12}{N_\circ}\, g$$

- $$\boxed{g \text{ corrispondenti ad } 1\, uma} = \frac{\frac{12}{N_\circ}}{12}\,\frac{g}{uma} = \frac{1}{N_\circ}\,\frac{g}{uma}$$

- $$\boxed{uma \text{ corrispondenti ad } 1\, g} = \frac{12}{\frac{12}{N_\circ}}\,\frac{uma}{g} = N_\circ\,\frac{uma}{g}$$

Massa molare

- Si definisce **massa molare** la massa di 1 mol di particelle; cioe' detta M la massa molare e P la massa di una singola particella: $M = N_\circ P$, dove $N_\circ$ e' il numero di Avogadro.

- Tenendo presente il concetto di divisione, se n moli di particelle hanno una massa G, allora la massa molare M si puo' ricavare dal rapporto: $M = \frac{G}{n}$

- L'inverso della massa molare $\frac{1}{M} = \frac{n}{G}$ rappresenta il numero di moli corrispondente a (contenuto in) una massa unitaria di particelle

- La massa molare di un composto e' la massa di una mole di molecole del composto. Se vogliamo esprimere la massa molare in g/mol, allora vale:

$$M_{(g/mol)} = N_\circ P_{(g)}$$

  dove $P_{(g)}$ e' la massa molecolare (cioe' la massa di una singola molecola) del composto espressa in g. Ricordando la corrispondenza fra g e uma, possiamo scrivere:

$$P_{(g)} = \frac{1}{N_\circ} P_{(uma)}$$

  e quindi:

$$\begin{aligned} M_{(g/mol)} &= N_\circ \frac{1}{N_\circ} P_{(uma)} \\ &= P_{(uma)} \end{aligned}$$

Cioe': **la massa molare espressa in g/mol e' numericamente uguale alla massa molecolare espressa in uma**

Esempio 17 *Se la massa atomica del Na e' 22.99 uma, la sua massa molare (cioe' la massa di 1 mol di atomi di Na) sara'* 22.99 g/mol

Esempio 18 *La massa molecolare della molecola Na_2CO_3 e' data da:* $2 \times 22.99 + 12.01 + 3 \times 16.00 = 105.99\ uma$. *La sua massa molare (cioe' la massa di 1 mol di molecole Na_2CO_3) sara' dunque* 105.99 g/mol

Relazione tra massa e numero di moli

- Come si possono contare atomi o molecole? Non certo con pinzette e lente di ingrandimento!!

- Cio' che si fa in laboratorio e' pesare una data quantita' di un composto. La definizione di massa molare consente di risalire al numero di moli di un composto dalla sua massa determinata con la bilancia

- La massa molare rappresenta l'equivalenza tra massa e numero di moli: M e' la massa corrispondente ad 1 mol di atomi o molecole; $1/M$ e' il numero di moli corrispondente ad una unita' di massa di atomi o molecole

  Esempio 19 *La massa molare del B e' 10.811 g/mol. Quante moli di B sono contenute in 6.5 g di B?*

$$
\begin{aligned}
\boxed{\textit{moli di } B} &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{moli di } B\\ \textit{corrispondenti}\\ \textit{a } 1\ g \textit{ di } B\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{massa totale}\\ \textit{di } B \textit{ in } g\end{array}} \\
&= \frac{1}{\boxed{\begin{array}{c}\textit{massa}\\ \textit{molare del}\\ B\end{array}}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{massa totale}\\ \textit{di } B \textit{ in } g\end{array}} \\
&= \frac{1}{10.811}\,\frac{1}{g/mol} \times 6.5\ g \\
&= 0.60\ mol
\end{aligned}
$$

- **Esempio 20** *La massa molare di CO_2 e' 44.0 g/mol. Quante molecole di CO_2 sono contenute in un campione di 0.3 g di CO_2?*

$$
\begin{aligned}
\boxed{\begin{array}{c}\text{numero di}\\ \text{moli di } CO_2\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}\text{moli di } CO_2\\ \text{corrispondenti}\\ \text{a 1 } g \text{ di } CO_2\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{massa totale}\\ \text{di } CO_2 \text{ in } g\end{array}} \\
&= \frac{1}{\boxed{\begin{array}{c}\text{massa}\\ \text{molare di}\\ CO_2\end{array}}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{massa totale}\\ \text{di } CO_2 \text{ in } g\end{array}} \\
&= \frac{1}{44}\,\frac{1}{g/mol} \times 0.3\ g \\
&= 0.0068\ mol \\
\boxed{\begin{array}{c}\text{numero di}\\ \text{molecole di}\\ CO_2\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}\text{numero di}\\ \text{molecole}\\ \text{corrispondenti}\\ \text{ad 1 } mol\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{numero totale}\\ \text{di moli}\end{array}} \\
&= 6.02 \times 10^{23}\,\frac{molecole}{mol} \times 0.0068\ mol \\
&= 4.0936 \times 10^{21}
\end{aligned}
$$

- **Esempio 21** *La massa molare di $NaCl$ e' $M_{NaCl} = 58.44\ g/mol$. Quanti grammi di $NaCl$ si devono pesare per ottenere $n = 1.45\ mol$ di questo composto?*

$$
\begin{aligned}
\boxed{\begin{array}{c}\textit{grammi di}\\ NaCl\end{array}} &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{grammi di}\\ NaCl\ \textit{corri-}\\ \textit{spondenti}\\ \textit{ad } 1\ mol\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{numero}\\ \textit{totale di}\\ \textit{moli}\end{array}} \\
&= M_{NaCl} \times n
\end{aligned}
$$

Formule molecolari

- La formula molecolare e' una notazione utilizzata per esprimere in modo conciso il tipo e il numero di atomi che costituiscono una molecola.

  Esempio 22 *La formula PBr_3 dice che la molecola di tribromuro di fosforo contiene* 4 *atomi:* 1 *atomo di fosforo e* 3 *atomi di Br.*

  La formula S_2F_{10} dice che la molecola di decafluoruro di dizolfo contiene 12 *atomi:* 2 *atomi di zolfo e* 10 *atomi di fluoro.*

- Talvolta la formula molecolare viene scritta in modo da mettere in rilievo particolari "sotto-raggruppamenti" di atomi all'interno della molecola.

  Esempio 23 *La formula molecolare del fosfato di ammonio e' $H_{12}N_3O_4P$, ma invariabilmente viene scritta come $(NH_4)_3PO_4$, per indicare che la molecola e' costituita da tre gruppi NH_4 e un gruppo PO_4*

- Molti elementi, pur essendo costituiti da un unico tipo di atomo, esistono sotto forma di molecole. Es. H_2, N_2, O_2, Cl_2, P_4, S_8

- La formula molecolare fornisce il rapporto in cui i vari atomi costituenti una molecola si sono combinati

  Esempio 24 *La formula dell'acqua H_2O dice che in ogni molecola di acqua ossigeno ed idrogeno sono combinati in rapporto* 1 : 2*. Da cio' segue che:*

  $$1\,O : 2\,H$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero di atomi di ossigeno per}\\ \textit{ogni atomo di idrogeno}\end{array}} = \frac{1}{2}$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{numero di atomi di idrogeno per}\\ \textit{ogni atomo di ossigeno}\end{array}} = \frac{2}{1} = 2$$

  Esempio 25 *Dalla formula molecolare dell'acido orto-fosforico H_3PO_4 si ricava:*

  $$3\,H : 1\,P : 4\,O$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di idrogeno per atomo di}\\ \textit{fosforo}\end{array}} = \frac{3}{1} = 3$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di ossigeno per atomo di}\\ \textit{fosforo}\end{array}} = \frac{4}{1} = 4$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di idrogeno per atomo di}\\ \textit{ossigeno}\end{array}} = \frac{3}{4}$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di fosforo per atomo di}\\ \textit{ossigeno}\end{array}} = \frac{1}{4}$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di fosforo per atomo di}\\ \textit{idrogeno}\end{array}} = \frac{1}{3}$$

  $$\boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di ossigeno per atomo di}\\ \textit{idrogeno}\end{array}} = \frac{4}{3}$$

  $$\boxed{\textit{molecole di } H_3PO_4 \textit{ per atomo di } O} = \frac{1}{4}$$

  $$\cdots\cdots\cdots$$

- **Esempio 26** *Consideriamo $N_O = 10^{25}$ atomi di O. Quanti atomi di H si combineranno con essi per formare H_3PO_4? Quanti atomi di P? Quante molecole di H_3PO_4 si formeranno? Quante moli? Quanti grammi?*

$$
\begin{aligned}
N_H &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di } H\\ \textit{corrispon-}\\ \textit{denti ad 1}\\ \textit{atomo di } O\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{numero}\\ \textit{totale di}\\ \textit{atomi di } O\end{array}}\\
&= \frac{3}{4} N_O\\
N_P &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{atomi di } P\\ \textit{corrispon-}\\ \textit{denti ad 1}\\ \textit{atomo di } O\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{numero}\\ \textit{totale di}\\ \textit{atomi di } O\end{array}}\\
&= \frac{1}{4} N_O\\
N_{H_3PO_4} &= \boxed{\begin{array}{c}\textit{molecole di}\\ H_3PO_4 \textit{ cor-}\\ \textit{rispondenti}\\ \textit{ad 1 atomo}\\ \textit{di } O\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\textit{numero}\\ \textit{totale di}\\ \textit{atomi di } O\end{array}}\\
&= \frac{1}{4} N_O\\
n_{H_3PO_4} &= \frac{N_{H_3PO_4}}{N_\circ}\\
&= \frac{\frac{1}{4} N_O}{N_\circ}\\
G_{H_3PO_4} &= n_{H_3PO_4} M_{H_3PO_4}\\
&= \frac{N_{H_3PO_4}}{N_\circ} M_{H_3PO_4}
\end{aligned}
$$

Ioni

- Sono atomi (ioni monoatomici) o gruppi di atomi (ioni poliatomici) che hanno perso o acquistato elettroni e quindi sono dotati di una carica elettrica risultante. Questa carica elettrica, espressa in unita' di carica dell'elettrone, si indica (con segno) in alto a destra rispetto al simbolo dell'atomo o gruppo di atomi. Es. Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+

- Se un atomo o un gruppo di atomi possiede **meno** elettroni di quelli richiesti per bilanciare la carica nucleare positiva, diventa uno ione positivo o **catione**

  Esempio 27 *Un atomo di sodio Na contiene 11 protoni e 11 elettroni: la sua carica risultante e' $+11 - 11 = 0\ e^-$. L'atomo di sodio perde con estrema facilita' un elettrone dando origine allo ione sodio Na^+, la cui carica elettrica risultante e' $+11 - 10 = +1\ e^-$*

  Esempio 28 *La specie NH_4 contiene un totale di $7 + 4 \times 1 = 11$ protoni e (ovviamente) $7 + 4 \times 1 = 11$ elettroni. La specie neutra, tuttavia, non esiste: solo la perdita di un elettrone conferisce alla molecola la stabilita' necessaria per poter esistere. Il catione cosi' generato si chiama ione ammonio NH_4^+ e la sua carica risultante e' $+11 - 10 = +1\ e^-$*

- Se un atomo o un gruppo di atomi possiede **piu'** elettroni di quelli richiesti per bilanciare la carica nucleare positiva, diventa uno ione negativo o **anione**

  Esempio 29 $Cl \to Cl^-$

  Esempio 30 *La specie SO_4 puo' esistere solo come anione SO_4^{2-}. Questa specie contiene $16 + 4 \times 8 = 48$ protoni e $16 + 4 \times 8 + 2 = 50$ elettroni*

- La presenza di ioni in una soluzione viene messa in evidenza da misure di conducibilita' elettrica: questa grandezza fisica avra' un valore nullo per soluzioni non contenenti ioni, mentre sara' non nulla per soluzioni che contengono specie ioniche. Inoltre, e' intuitivo che il valore della conducibilita' di una soluzione sara' tanto maggiore quanto piu' elevata e' la sua concentrazione ionica.

"Regole" per la formazione di ioni monoatomici (da giustificare in seguito)

- Tutti i metalli danno cationi. I metalli alcalini danno ioni con carica +1, i metalli alcalino terrosi danno ioni con carica +2, i metalli del gruppo del B danno ioni con carica +3 e i metalli del gruppo del C danno ioni con carica +4. I metalli di transizione danno cationi la cui carica positiva non e' facilmente prevedibile. Molti metalli possono dare piu' di un catione (es. Fe^{2+}, Fe^{3+} Sn^{2+}, Sn^{4+})

- Tutti i non metalli danno anioni, la cui carica negativa vale -1 per i non metalli del gruppo del F, -2 per i non metalli del gruppo del O e cosi' via.

- L'idrogeno puo' dare sia un catione H^+ che un anione H^-

- I gas nobili si ionizzano difficilmente

Composti ionici

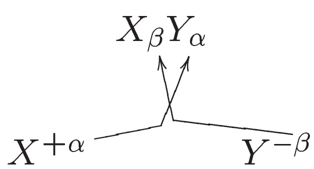
- Si formano per combinazione di ioni positivi con ioni negativi: la forza che tiene uniti gli ioni di carica opposta e' la forza di Coulomb:

$$F \propto \frac{(q_+)(q_-)}{d^2}$$

- Nello scrivere la formula di un composto ionico si deve sempre rispettare la condizione di elettroneutralita'. Se si devono combinare n_x cationi $X^{+\alpha}$ con n_y anioni $Y^{-\beta}$ per formare un composto elettricamente neutro, deve valere:

$$n_x\alpha - n_y\beta \quad = \quad 0$$

  Una scelta immediata che soddisfa questa relazione e' $n_x = \beta$ $n_y = \alpha$. La formula sara' dunque $X_\beta Y_\alpha$, salvo a ridurre α ed β a numeri primi fra loro, nel caso non lo fossero gia'. In pratica, la carica dello ione negativo diventa l'indice dello ione positivo e, viceversa, quella dello ione positivo diventa l'indice dello ione negativo.



  Esempio 31 *Il fosfato di calcio e' costituito da ioni calcio Ca^{2+} e ioni fosfato PO_4^{3-}. La condizione di elettroneutralita' richiede che la molecola del fosfato di calcio contenga ioni calcio e ioni fosfato in rapporto* 3 : 2*, cioe' $Ca_3\,(PO_4)_2$.*

- Molti composti ionici allo stato solido sono costituiti da un reticolo cristallino regolare in cui ogni catione e' legato (tramite forze coulombiane) a piu' di un anione, e viceversa. In tal modo non e' possibile individuare una "molecola" singola di composto. Si parla allora di **formula empirica** o **formula minima**, che mostra il minimo numero di atomi del composto che ne riproduce la composizione

  Esempio 32 $NaCl$

- La formula molecolare di un composto dice quanti e quali atomi ne costituiscono la molecola, nonche' il rapporto in cui questi atomi sono fra loro combinati. Dalla formula molecolare e' pertanto possibile risalire alla composizione percentuale di un composto, cioe' alle percentuali in massa degli atomi che lo costituiscono.

  Consideriamo come esempio un composto di formula $A_aB_bC_c$. Una molecola del composto contiene a atomi di A, b atomi di B e c atomi di C. Siccome il composto e' costituito da molecole tutte uguali fra loro, e' chiaro che $n\ mol$ di composto contengono $na\ mol$ di A, $nb\ mol$ di B e $nc\ mol$ di C. Se indichiamo con M la massa molare del composto, per definizione di massa molare, la massa di composto corrispondente a $n\ mol$ e' nM. Allora, se indichiamo con M_A la massa molare dell'elemento A, con M_B quella di B e con M_C quella di C, possiamo dire che nM (g) di composto contengono $na \times M_A$ (g) dell'elemento A, $nb \times M_B$ (g) di B ed $nc \times M_C$ (g) di C. Allora, il calcolo della composizione percentuale e' immediato.

$$
\begin{aligned}
(\%)_A &= \frac{na \times M_A}{nM} \times 100 = \frac{aM_A}{M} \times 100 \\
(\%)_B &= \frac{nb \times M_B}{nM} \times 100 = \frac{bM_B}{M} \times 100 \\
(\%)_C &= \frac{nc \times M_C}{nM} \times 100 = \frac{cM_C}{M} \times 100
\end{aligned}
$$

Esempio 33 *La formula del carbonato di sodio e'* Na_2CO_3. *Calcolare la composizione percentuale.*

Dalla tavola periodica: $M_{Na} = 22.99\ g/mol$, $M_C = 12.01\ g/mol$, $M_O = 16.00\ g/mol$.

$$
\begin{aligned}
(\%)_{Na} &= \frac{2M_{Na}}{2M_{Na} + M_C + 3M_O}100 \\
&= \frac{2 \times 22.99}{2 \times 22.99 + 12.01 + 3 \times 16.00}100 = 43.38\% \\
(\%)_C &= \frac{M_C}{2M_{Na} + M_C + 3M_O}100 \\
&= \frac{12.01}{2 \times 22.99 + 12.01 + 3 \times 16.00}100 = 11.33\% \\
(\%)_O &= \frac{3M_O}{2M_{Na} + M_C + 3M_O}100 \\
&= \frac{3 \times 16.00}{2 \times 22.99 + 12.01 + 3 \times 16.00}100 = 45.28\%
\end{aligned}
$$

- Dal punto di vista pratico ha interesse il procedimento inverso, e cioe': nota la composizione percentuale di un composto, determinare la sua formula molecolare. Per il composto $A_aB_bC_c$ avente massa molare M e percentuali in massa $(\%)_A$ $(\%)_B$ e $(\%)_C$ degli elementi costituenti, esplicitando le espressioni trovate prima rispetto agli indici a, b e c, si ha:

$$\begin{aligned} a &= \frac{(\%)_A}{100}\frac{M}{M_A} \\ b &= \frac{(\%)_B}{100}\frac{M}{M_B} \\ c &= \frac{(\%)_C}{100}\frac{M}{M_C} \end{aligned}$$

- Da cio' si vede che per trovare la formula molecolare del composto e' necessario conoscere: il tipo di atomi presenti nella sua molecola, la percentuale in massa di ciascun elemento costituente e la massa molare. Queste informazioni possono essere ottenute con i metodi della chimica analitica.

Esempio 34 *Un ossido di ferro e' costituito da* Fe *al* 72.4% *e* O *al* 27.6%. *La massa molecolare del composto determinata sperimentalmente risulta essere* 231.54 g/mol. *Determinare la formula molecolare.*

Assumendo che la formula molecolare sia Fe_xO_y *si ha:*

$$
\begin{aligned}
x &= \frac{(\%)_{Fe}}{100}\frac{M}{M_{Fe}} \\
&= \frac{72.4}{100}\frac{231.54}{55.84} \\
&= 3.00 \\
y &= \frac{(\%)_{O}}{100}\frac{M}{M_{O}} \\
&= \frac{27.6}{100}\frac{231.54}{16.00} \\
&= 4.00
\end{aligned}
$$

La formula molecolare cercata e' dunque: Fe_3O_4.

- Avendo a disposizione solo la composizione percentuale ma non la massa molare, e' ancora possibile determinare la cosiddetta **formula minima** o **formula empirica**: tale formula fornisce **solo il rapporto** di combinazione fra gli atomi costituenti una certa molecola.

- Ad esempio, la formula molecolare dell'idrazina e' N_2H_4, ma la sua formula empirica si indica con NH_2. La formula empirica dice che l'idrazina e' costituita da N e H combinati in rapporto 1 : 2. E' chiaro che si possono scrivere infinite formule molecolari sulla base di questa sola informazione: $NH_2,\ N_2H_4,\ N_3H_6 \ldots N_kH_{2k} \ldots$.

- La formula molecolare, oltre al rapporto in cui sono combinati gli atomi, dice anche **quanti** atomi di ciascuna specie sono contenuti nella molecola. La formula molecolare dell'idrazina, N_2H_4, oltre a dire che N e H sono combinati in rapporto 1 : 2, dice anche che nella molecola di idrazina ci sono 2 atomi di azoto (e quindi 4 atomi di idrogeno).

- Partendo dalle espressioni viste prima:

$$\begin{aligned} a &= \frac{(\%)_A}{100}\frac{M}{M_A} \\ b &= \frac{(\%)_B}{100}\frac{M}{M_B} \\ c &= \frac{(\%)_C}{100}\frac{M}{M_C} \end{aligned}$$

  si puo' fare il rapporto membro a membro delle equazioni per eliminare la massa molare M e ricavare i rapporti in cui sono combinati gli elementi che costituiscono la molecola:

$$a : b : c = \frac{(\%)_A}{M_A} : \frac{(\%)_B}{M_B} : \frac{(\%)_C}{M_C}$$

Esempio 35 *Calcolare la formula minima di un composto organico che all'analisi ha dato i seguenti risultati:* $(\%)_C = 66.7\%$, $(\%)_H = 3.7\%$, $(\%)_O = 29.6\%$.

Assumiamo che la formula sia: $C_xH_yO_z$. *Applicando quanto visto si ha:*

$$\begin{aligned} x:y:z &= \frac{(\%)_C}{M_C} : \frac{(\%)_H}{M_H} : \frac{(\%)_O}{M_O} \\ &= \frac{66.7}{12.01} : \frac{3.7}{1.01} : \frac{29.6}{16.00} \\ &= 5.55 : 3.66 : 1.85 \end{aligned}$$

Questo significa che nella molecola del composto C H *e* O *sono combinati nel rapporto* 5.55 : 3.66 : 1.85. *La formula empirica potrebbe essere scritta come:* $C_{5.55}H_{3.66}O_{1.85}$. *Tuttavia, siccome non ha senso indicare un numero di atomi non intero, si devono trasformare gli indici in numeri interi e primi fra loro. Questo puo' essere fatto dividendoli tutti per il piu' piccolo di essi:*

$$\begin{aligned} 5.55 : 3.66 : 1.85 &= \frac{5.55}{1.85} : \frac{3.66}{1.85} : \frac{1.85}{1.85} \\ &= 3 : 2 : 1 \end{aligned}$$

La formula empirica del composto e' dunque: C_3H_2O

Una prima panoramica sulle reazioni chimiche e le equazioni chimiche

- Le reazioni chimiche consistono nel riarrangiamento (rottura e/o formazione di legami) degli atomi in uno o piu' composti messi a contatto sotto opportune condizioni.

- Le reazioni chimiche si rappresentano con delle equazioni chimiche

  Es.

  $$2C_3H_8 + 10O_2 = 6CO_2 + 8H_2O$$

  I composti che compaiono al primo membro si chiamano **reagenti**, mentre quelli che compaiono al secondo membro si chiamano **prodotti**. I numeri che moltiplicano le formula molecolari si chiamano **coefficienti stechiometrici**

- Il principio di conservazione della materia richiede che un'equazione chimica debba sempre essere **bilanciata**: il numero totale di atomi di un certo elemento che compare al primo membro deve essere uguale a quello che compare al secondo membro.

- Puo' sembrare ovvio, ma riflettete sul fatto che una reazione chimica (cioe' un processo che avviene nella realta') e' sempre bilanciata: altrimenti non varrebbe il principio della conservazione della massa. Per questo motivo, quando rappresentiamo una reazione chimica con un'equazione chimica **dobbiamo** bilanciarla.

- Spesso si fa riferimento ai rapporti tra i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica come alla **stechiometria** della reazione.

- Un'equazione chimica bilanciata fornisce i rapporti tra le quantita' di tutte le specie chimiche (reagenti o prodotti) che partecipano alla reazione.

- Per quanto appena detto, i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica bilanciata possono essere moltiplicati o divisi per uno stesso fattore senza che i rapporti in cui si combinano e si formano reagenti e prodotti vengano alterati.

  Le equazioni:

$$\begin{aligned} 2C_3H_8 + 10O_2 &= 6CO_2 + 8H_2O \\ 4C_3H_8 + 20O_2 &= 12CO_2 + 16H_2O \\ \frac{1}{2}C_3H_8 + \frac{5}{2}O_2 &= \frac{3}{2}CO_2 + 2H_2O \\ (2N_\circ)C_3H_8 + (10N_\circ)O_2 &= (6N_\circ)CO_2 + (8N_\circ)H_2O \end{aligned}$$

  sono tutte bilanciate e descrivono tutte la medesima reazione chimica.

- Dall'ultima equazione scritta, si vede che possiamo pensare ad un'equazione chimica bilanciata sia in termini di molecole che in termini di **moli** di molecole. Cioe' le seguenti due affermazioni sono perfettamente equivalenti:

  > 2 molecole di C_3H_8 si combinano (reagiscono) con 10 molecole di O_2 per produrre 6 molecole di CO_2 e 8 molecole di H_2O
  >
  > 2 moli di C_3H_8 si combinano (reagiscono) con 10 moli di O_2 per produrre 6 moli di CO_2 e 8 moli di H_2O

- La reazione bilanciata:

$$2C_3H_8 + 10O_2 = 6CO_2 + 8H_2O$$

fornisce le seguenti importantissime informazioni:

  - il composto C_3H_8 reagisce con O_2 per dare CO_2 e H_2O (informazione qualitativa)

  - il rapporto tra C_3H_8 e O_2 nella reazione e':

    $$2\ C_3H_8 : 10\ O_2$$

    e quindi, per ogni mole di C_3H_8 che reagisce, reagiranno $10/2 = 5$ moli di O_2, ovvero, per ogni mole di O_2 che reagisce, reagiranno $2/10 = 1/5$ moli di C_3H_8

  - il rapporto tra C_3H_8 e CO_2 nella reazione e':

    $$2\ C_3H_8 : 6\ CO_2$$

    e quindi, per ogni mole di C_3H_8 che reagisce, si formeranno $6/2 = 3$ moli di CO_2, ovvero, per ogni mole di CO_2 che si forma, reagiranno $2/6 = 1/3$ moli di C_3H_8

  - il rapporto tra C_3H_8 e H_2O nella reazione e':

    $$2\ C_3H_8 : 8\ H_2O$$

    e quindi, per ogni mole di C_3H_8 che reagisce, si formeranno $8/2 = 4$ moli di H_2O, ovvero, per ogni mole di H_2O che si forma, reagiranno $2/8 = 1/4$ moli di C_3H_8

  - il rapporto tra O_2 e CO_2 nella reazione e':

    $$10\ O_2 : 6\ CO_2$$

    e quindi, per ogni mole di O_2 che reagisce, si formeranno $6/10 = 3/5$ moli di CO_2, ovvero, per ogni mole di CO_2 che si forma, reagiranno $10/6 = 5/3$ moli di O_2

  - il rapporto tra O_2 e H_2O nella reazione e':

    $$10\ O_2 : 8\ H_2O$$

    e quindi, per ogni mole di O_2 che reagisce, si formeranno $8/10 = 4/5$ moli di H_2O, ovvero, per ogni mole di H_2O che si forma, reagiranno $10/8 = 5/4$ moli di O_2

  - il rapporto tra CO_2 e H_2O nella reazione e':

    $$6\ CO_2 : 8\ H_2O$$

    e quindi, per ogni mole di CO_2 che si forma, si formeranno anche $8/6 = 4/3$ moli di H_2O, ovvero, per ogni mole di H_2O che si forma, si formeranno anche $6/8 = 3/4$ moli di CO_2

- Un utile concetto che ci servira' in seguito quando parleremo di cinetica e' quello di "evento reattivo". Nella reazione:

  $$2C_3H_8 + 10O_2 = 6CO_2 + 8H_2O$$

  un evento reattivo consiste nella trasformazione di 2 molecole di C_3H_8 e 10 molecole di O_2 in 6 molecole di CO_2 e 8 molecole di H_2O.

  Una reazione puo' essere vista come il susseguirsi di eventi reattivi descritti dall'equazione chimica che la rappresenta: ogni evento reattivo trasforma i reagenti in prodotti secondo i rapporti quantitativi espressi dalla stechiometria della reazione.

  Tale stechiometria fissa anche il rapporto quantitativo tra il numero di eventi reattivi e il numero di molecole (o moli) di ciascun reagente o prodotto; in altre parole, l'equazione chimica su scritta afferma che:

  - il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di C_3H_8 e' $1 : 2$: cio' significa che per ogni mole di eventi reattivi 2 mol di C_3H_8 vengono consumate; oppure, inversamente, per consumare 1 mol di C_3H_8 sono necessarie $1/2 = 0.5$ mol di eventi reattivi

  - il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di O_2 e' $1 : 10$: cio' significa che per ogni mole di eventi reattivi 10 mol di O_2 vengono consumate; oppure, inversamente, per consumare 1 mol di O_2 sono necessarie $1/10 = 0.1$ mol di eventi reattivi

  - il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di CO_2 e' $1 : 6$: cio' significa che per ogni mole di eventi reattivi 6 mol di CO_2 vengono prodotte; oppure, inversamente, per produrre 1 mol di CO_2 sono necessarie $1/6 = 0.167$ mol di eventi reattivi

  - il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di H_2O e' $1 : 8$: cio' significa che per ogni mole di eventi reattivi 8 mol di H_2O vengono prodotte; oppure, inversamente, per produrre 1 mol di H_2O sono necessarie $1/8 = 0.125$ mol di eventi reattivi

- I rapporti in moli espressi da un'equazione chimica bilanciata possono essere trasformati immediatamente in rapporti in massa utilizzando la definizione di massa molare

	$2C_3H_8$	$+10O_2$	$=$	$6CO_2$	$+8H_2O$
moli	2	10		6	8
massa	$2M_{C_3H_8}$	$10M_{O_2}$		$6M_{CO_2}$	$8M_{H_2O}$
	2×44.11	10×32.00		6×44.01	8×18.02
	$88.22\ g$	$320.00\ g$		$264.06\ g$	$144.16\ g$

- Reagente limitante. Se i reagenti di una reazione chimica vengono posti a reagire in rapporto quantitativo esattamente uguale a quello dettato dalla stechiometria, allora, ammesso che la reazione proceda indefinitamente ("**reazione completa**"), tutti verranno consumati completamente. Tuttavia, se il rapporto quantitativo fra i reagenti e' diverso da quello stechiometrico, allora **necessariamente** uno di essi sara' in difetto rispetto alla quantita' stechiometricamente necessaria: la reazione procedera' fino a che sara' presente il reagente in difetto, ma quando tutto tale reagente sara' stato consumato, la reazione non potra' procedere oltre, anche se sono ancora presenti gli altri reagenti. Il reagente in difetto viene chiamato **reagente limitante**, perche' e' esso che limita il massimo grado di avanzamento possibile della reazione.

- Da sottolineare: il concetto di reagente limitante vale solo per le reazioni complete, cioe' quelle che procedono indefinitamente fino a che ci sono reagenti da convertire. Vedremo che non tutte (anzi solo poche) reazioni sono complete: moltissime reazioni (le reazioni "di equilibrio") non arrivano a consumare completamente nessuno dei reagenti

Esempio 36 *Nella reazione:*

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

il rapporto stechiometrico tra P e O_2 e' 4/5.

Se si mettono a reagire 0.16 mol di P con 0.2 mol di O_2 si ha:

$$\frac{n_P}{n_{O_2}} = \frac{0.16}{0.2} = 0.8 = \frac{4}{5}$$

In questo caso i reagenti sono in rapporto stechiometrico: se la reazione e' completa, ad un certo punto tutto il P e tutto l'O_2 verranno **contemporaneamente** *consumati; al termine della reazione non avanzera' ne' P ne' O_2.*

Se si mettono a reagire 0.23 mol di P con 0.35 mol di O_2, si ha:

$$\frac{n_P}{n_{O_2}} = \frac{0.23}{0.35} = 0.66 < \frac{4}{5}$$

Siccome il rapporto tra moli di P e moli di O_2 e' **minore** *del valore stechiometrico, si deduce che P e' in difetto rispetto a O_2. P sara' percio' il reagente limitante e alla fine della reazione avanzera' O_2 non reagito.*

Se si mettono a reagire 1.54 mol di P con 1.3 mol di O_2, si ha:

$$\frac{n_P}{n_{O_2}} = \frac{1.54}{1.3} = 1.18 > \frac{4}{5}$$

Siccome il rapporto tra moli di P e moli di O_2 e' **maggiore** *del valore stechiometrico, si deduce che O_2 e' in difetto rispetto a P. O_2 sara' percio' il reagente limitante e alla fine della reazione avanzera' P non reagito.*

Esempio 37

$$2Ca_3\left(PO_4\right)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

Supponiamo dapprima di mettere a reagire i reagenti in rapporto stechiometrico, ad esempio 1 mol *di* $Ca_3\left(PO_4\right)_2$ 3 mol *di* SiO_2 *e* 5 mol *di* C*. Possiamo vedere come varia il numero di moli di ciascun reagente man mano che la reazione procede. Il procedere della reazione puo' essere quantificato dalle moli di* $Ca_3\left(PO_4\right)_2$ *che hanno reagito:*

$n_{Ca_3(PO_4)_2}$ *reagite*	$n_{Ca_3(PO_4)_2}$ *rimaste*	n_{SiO_2} *rimaste*	n_C *rimaste*
0	1	3	5
0.2	$1-0.2=0.8$	$3-3\times0.2=2.4$	$5-5\times0.2=4.0$
0.4	$1-0.4=0.6$	$3-3\times0.4=1.8$	$5-5\times0.4=3.0$
0.6	$1-0.6=0.4$	$3-3\times0.6=1.2$	$5-5\times0.6=2.0$
0.8	$1-0.8=0.2$	$3-3\times0.8=0.6$	$5-5\times0.8=1.0$
1.0	$1-1.0=0.0$	$3-3\times1.0=0.0$	$5-5\times1.0=0.0$

Come si vede, alla fine della reazione tutti i reagenti sono stati consumati.

Supponiamo ora di mettere a reagire i reagenti in un rapporto quantitativo non stechiometrico, ad esempio 1 mol *di* $Ca_3\left(PO_4\right)_2$ 3.3 mol *di* SiO_2 *e* 6.2 mol *di* C*. Si vede subito che* $Ca_3\left(PO_4\right)_2$ *e' in difetto rispetto agli altri due reagenti. In questo caso, la tabella precedente diventa:*

$n_{Ca_3(PO_4)_2}$ *reagite*	$n_{Ca_3(PO_4)_2}$ *rimaste*	n_{SiO_2} *rimaste*	n_C *rimaste*
0	1	3.3	6.2
0.2	$1-0.2=0.8$	$3.3-3\times0.2=2.7$	$6.2-5\times0.2=5.2$
0.4	$1-0.4=0.6$	$3.3-3\times0.4=2.1$	$6.2-5\times0.4=4.2$
0.6	$1-0.6=0.4$	$3.3-3\times0.6=1.5$	$6.2-5\times0.6=3.2$
0.8	$1-0.8=0.2$	$3.3-3\times0.8=0.9$	$6.2-5\times0.8=2.2$
1.0	$1-1.0=0.0$	$3.3-3\times1.0=0.3$	$6.2-5\times1.0=1.2$

In questo caso, quando tutto il $Ca_3\left(PO_4\right)_2$ *e' stato consumato, avanzano* 0.3 mol *di* SiO_2 *e* 1.2 mol *di* C*: la reazione termina per mancanza di uno dei reagenti, il reagente limitante.*

- Per chiarire ulteriormente il concetto di rapporti stechiometrici e reagente limitante, consideriamo un caso di “reazione” non chimica:

  $$2\,(\text{fette di pane}) + 3\,(\text{fette di formaggio}) = \text{panino}$$

  Dal punto di vista del **concetto** di rapporto stechiometrico e reagente limitante, questa “reazione” e’ identica alla reazione piu’ propriamente chimica:

  $$2Ca_3\,(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

  Ad esempio, il rapporto stechiometrico tra fette di pane e fette di formaggio e’ 2 : 3; quindi, per ogni fetta di pane consumata, verranno consumate 3/2 fette di formaggio e, viceversa, per ogni fetta di formaggio consumata, verranno consumate 2/3 fette di pane. E cosi’ via...

  Se abbiamo 20 fette di pane e 30 fette di formaggio il rapporto tra fette di pane e fette di formaggio vale $20/30 = 2/3$, che e’ esattamente il rapporto stechiometrico. Potremo confezionare $20 \times 1/2 = 10$ panini (il rapporto stechiometrico tra panini e fette di pane e’ 1 : 2, cosicche’, per ogni fetta di pane consumata, si “formano” 1/2 panini) e non avanzera’ alcun “reagente”. D’altro canto, se abbiamo 14 fette di pane e 24 fette di formaggio, il rapporto tra fette di pane e fette di formaggio vale $14/24 = 0.583$: tale rapporto e’ minore del rapporto stechiometrico richiesto ($2/3 = 0.666$) e quindi le fette di pane sono in difetto. Potremo confezionare panini fino a che avremo consumato tutte le fette di pane (con 14 fette di pane possiamo confezionare $14 \times 1/2 = 7$ panini); a quel punto, ci avanzeranno fette di formaggio che non potremo utilizzare perche’ e’ finito il pane. Possiamo sapere quante fette di formaggio ci avanzeranno: sappiamo che i panini prodotti sono 7; dalla stechiometria della “reazione” vediamo che il rapporto stechiometrico tra fette di formaggio e panini e’ 3 : 1. Quindi, i 7 panini confezionati hanno richiesto $7 \times 3/1 = 21$ fette di formaggio; le fette di formaggio che avevamo all’inizio erano 24: ci avanzeranno $24 - 21 = 3$ fette di formaggio. **Se avete capito bene tutto questo, avete capito una parte fondamentale dei calcoli stechiometrici**

- Resa di una reazione. Spesso la quantita' di prodotti che si ottiene da una reazione e' inferiore a cio' che ci si potrebbe aspettare dall'analisi della pura e semplice stechiometria (ad esempio, una parte del prodotto puo' andare perduta durante i processi di isolamento e purificazione). Si definisce **resa percentuale** di una reazione la percentuale di prodotto ottenuto rispetto alla quantita' teorica massima ottenibile.

Esempio 38 *Il dicloruro di dizolfo si puo' ottenere dalla seguente reazione:*

$$3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

Se, partendo da una quantita' $G_{SCl_2} = 5.23\ g$ *di* SCl_2 *ed un eccesso di* NaF *si ottengono* $G_{S_2Cl_2} = 1.19\ g$ *di* S_2Cl_2*, qual'e' stata la resa percentuale della reazione?*

$$R = 100\frac{G_{S_2Cl_2}}{G^{teorico}_{S_2Cl_2}}$$

Per trovare $G^{teorico}_{S_2Cl_2}$*, tenendo presente che* SCl_2 *e' il reagente limitante:*

$$\begin{aligned} G^{teorico}_{S_2Cl_2} &= n_{S_2Cl_2}M_{S_2Cl_2} \\ &= \frac{1}{3}n_{SCl_2}M_{S_2Cl_2} \\ &= \frac{1}{3}\frac{G_{SCl_2}}{M_{SCl_2}}M_{S_2Cl_2} \end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned} R &= 100\frac{G_{S_2Cl_2}}{\frac{1}{3}\frac{G_{SCl_2}}{M_{SCl_2}}M_{S_2Cl_2}} \\ &= 52.05 \end{aligned}$$

- Due classi comuni di reazioni chimiche:
  - Reazioni di elementi o composti con ossigeno.
    Quasi tutti gli elementi reagiscono con ossigeno per dare composti binari elemento-ossigeno che vengono genericamente chiamati **ossidi**. Generalmente, gli ossidi metallici sono composti ionici contenenti lo ione O^{2-} e quindi la loro formula si puo' prevedere sulla base delle regole viste per la formazione dei cationi metallici:
    $$\begin{aligned} 2Na + O_2 &= Na_2O \\ Ca + O_2 &= CaO \\ 4Al + 3O_2 &= 2Al_2O_3 \\ 2Pb + O_2 &= 2PbO \\ Pb + O_2 &= PbO_2 \end{aligned}$$
    Lo stesso metallo puo' dare ossidi di diversa composizione.

    Anche i non metalli reagiscono con ossigeno:
    $$\begin{aligned} 2C + O_2 &= 2CO \\ C + O_2 &= CO_2 \\ N_2 + O_2 &= 2NO \\ N_2 + 2O_2 &= 2NO_2 \end{aligned}$$
    Come si vede dagli esempi, lo stesso non metallo puo' dare ossidi di diversa composizione.

    Moltissimi composti organici (cioe' composti contenenti principalmente C e H), reagiscono con ossigeno per produrre ossidi (combustione):
    $$\begin{aligned} 2C_3H_8 + 10O_2 &= 6CO_2 + 8H_2O \\ 2CH_3OH + 3O_2 &= 2CO_2 + 4H_2O \\ C_6H_{12}O_6 + 6O_2 &= 6CO_2 + 6H_2O \end{aligned}$$
  - Reazioni di decomposizione.
    Sono reazioni in cui un composto (solitamente per riscaldamento) si decompone in composti piu' semplici:
    $$\begin{aligned} HgO &= Hg + \frac{1}{2}O_2 \\ CaCO_3 &= CaO + CO_2 \end{aligned}$$

Le reazioni in soluzione acquosa

- Abbiamo gia' visto cos'e' in generale una soluzione. Una soluzione acquosa e' una soluzione in cui il solvente e' l'acqua

- Solubilita'.

  La solubilita' di un composto in acqua e' definita come la massima quantita' di composto che si scioglie in una data quantita' (volume, massa ...) di acqua.

- Elettroliti.

  Per molte sostanze, il processo di dissoluzione in acqua e' accompagnato da una reazione di **dissociazione** in ioni. Tutte le sostanze che sciogliendosi in acqua producono ioni si chiamano **elettroliti** e la reazione che porta alla formazione di ioni viene anche detta di **ionizzazione**.

  Un esempio classico e' la dissoluzione in acqua del cloruro di sodio, che produce ioni Na^+ e ioni Cl^-. Il processo consiste nell'interazione delle molecole di acqua con gli ioni Na^+ e Cl^- alla superficie del reticolo cristallino del solido: questa interazione fa si' che gli ioni preferiscano abbandonare il reticolo cristallino per poter essere circondati dalle molecole di acqua e cio' provoca la dissociazione del solido, che puo' essere rappresentata dall'equazione:

$$NaCl_{(s)} = Na^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$$

- Gli elettroliti vengono classificati in **forti** o **deboli** a seconda che la dissociazione sia completa o solo parziale.

  Esempi di elettroliti forti:

$$\begin{aligned} HCl_{(aq)} &= Cl^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \\ NaOH_{(aq)} &= Na^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \end{aligned}$$

  In genere, tutti i composti ionici sono degli elettroliti forti.

  Esempi di elettroliti deboli:

$$\begin{aligned} CH_3COOH_{(aq)} &= CH_3COO^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \\ H_2O &= H^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \end{aligned}$$

- Esistono infine molti composti che sciolti in acqua non generano ioni. Tali composti si dicono **non elettroliti**.

  Esempi: zucchero, amido, alcol etilico etc.

- Il fatto che un composto sia un elettrolita forte (cioe' si ionizzi completamente in acqua) non deve essere confuso con la sua solubilita'.

  - Un composto puo' essere poco solubile, ma dissociarsi completamente.

    Esempio: $AgCl$ e' un sale molto poco solubile in acqua, ma il poco composto che si scioglie, si dissocia completamente secondo:

$$AgCl = Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$$

  - Un composto puo' essere molto solubile, ma dissociarsi solo parzialmente.

    Esempio: CH_3COOH e' molto solubile in acqua, ma solo il 5% circa si dissocia.

  - Un composto puo' essere molto solubile e non dissociarsi affatto (esempio: lo zucchero)

- Alcuni sali poco solubili:

  $AgX\ Hg_2X_2\ PbX_2,\ \ X = Cl^-, Br^-, I^-$
  $MF_2,\ \ M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$
  $MSO_4,\ \ M = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$
  moltissimi solfuri (sali contenenti lo ione S^{2-})
  molti carbonati (CO_3^{2-})
  molti fosfati PO_4^{3-}
  molti ossalati $C_2O_4^{2-}$

Acidi e basi.

- Introduciamo a questo punto una classe di composti estremamente importante in rapporto alle soluzioni acquose: gli acidi e le basi.

- Una prima definizione di acidi e basi (che estenderemo in seguito) e' dovuta ad Arrhenius (1890):

  – Acido: composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni idrogeno H^+

    Esempio:

$$\begin{aligned} HCl_{(aq)} &= Cl^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \\ CH_3COOH_{(aq)} &= CH_3COO^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \end{aligned}$$

  – Base: composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni ossidrile o idrossido OH^-

    Esempio:

$$\begin{aligned} NaOH_{(aq)} &= Na^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \\ KOH_{(aq)} &= K^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \end{aligned}$$

  – La definizione di Arrhenius e' incompleta. Ad esempio essa implica che una base debba contenere uno o piu' gruppi ossidrile nella formula molecolare. L'ammoniaca ha formula NH_3, eppure si comporta inequivocabilmente come una base. Cio' e' dovuto al fatto che essa reagisce con l'acqua:

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

    Vedremo come una definizione di acidi e basi piu' generale (dovuta a Lowry e Brönsted) riesca a includere senza sforzo l'ammoniaca (e molte altre specie chimiche non classificabili come basi di Arrhenius) nella categoria delle basi.

- Un altro punto da notare nella definizione di Arrhenius e' che in essa il comportamento acido e' ricondotto alla **dissociazione** di uno ione idrogeno; vedremo che cio' non e' esatto: lo ione idrogeno viene in realta' **trasferito** dall'acido ad una molecola di acqua.

  $$HCl_{(aq)} + H_2O \quad = \quad Cl^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

  Vedremo come il carattere di trasferimento (piuttosto che di dissociazione) della reazione che caratterizza un acido sia al centro della teoria di Lowry e Brönsted.

- Gli acidi e le basi, dissociandosi in ioni, sono degli elettroliti e come tali vengono classificati in forti e deboli.

  Alcuni acidi forti: HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4
  Alcuni acidi deboli: CH_3COOH, H_2CO_3, H_3PO_4
  Alcune basi forti: $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$
  Alcune basi deboli: NH_3, NH_2CH_3

- Alcuni acidi comuni possono generare piu' di una mole di ioni H^+ per mole di acido. Essi vengono detti acidi **poliprotici**.

  Esempio:

  $$\begin{aligned} H_2SO_{4(aq)} &= HSO_4^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \\ HSO_4^-{}_{(aq)} &= SO_4^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \end{aligned}$$

- Analogamente, alcune basi possono generare piu' di uno ione idrossido per mole di base:

  Esempio:

  $$\begin{aligned} Ca(OH)_{2(aq)} &= Ca\,(OH)^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \\ Ca\,(OH)^+{}_{(aq)} &= Ca^{2+}{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \end{aligned}$$

- Gli acidi e le basi reagiscono tra loro con una reazione detta di **neutralizzazione**. In questa reazione, di fondamentale importanza in tutti i sistemi biologici, i protoni provenienti dall'acido formano molecole d'acqua legandosi agli ioni ossidrile provenienti dalla base; il residuo anionico dell'acido si lega invece al catione della base, per formare un composto ionico che si chiama genericamente **sale**:

$$HCl + NaOH \quad = \quad NaCl + H_2O$$

Se la base non possiede gruppi ossidrile, come NH_3, i protoni provenienti dall'acido si legano direttamente alla base dando origine ad uno ione positivo che forma un sale con il residuo anionico dell'acido. In questo caso non si ha formazione di acqua:

$$HCl + NH_3 \quad = \quad NH_4Cl \ (NH_4^+ \ Cl^-)$$

Reazioni che coinvolgono elettroliti: equazioni in forma ionica.

- Spesso, nelle reazioni che coinvolgono elettroliti, non tutti gli ioni generati in soluzione acquosa prendono effettivamente parte alla reazione.

- Consideriamo la seguente reazione di neutralizzazione:

$$HCl + NaOH \quad = \quad H_2O + NaCl$$

  HCl, $NaOH$ e $NaCl$ sono elettroliti forti mentre H_2O e' un elettrolita molto debole. Ne segue che una descrizione piu' realistica della reazione e':

$$H^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} + Na^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} = Cl^-{}_{(aq)} + Na^+{}_{(aq)} + H_2O$$

- Come si puo' vedere, gli ioni effettivamente implicati nella reazione sono H^+ e OH^-, mentre gli ioni Cl^- e Na^+ si ritrovano inalterati al secondo membro e non danno alcuna ulteriore informazione utile: essi vengono percio' detti **ioni spettatori**.

- Siccome Cl^- e Na^+ non partecipano effettivamente alla reazione, risulta piu' chiaro e piu' conciso scrivere la reazione in **forma ionica**, cioe' tralasciando gli ioni spettatori:

$$H^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \quad = \quad H_2O$$

- E' chiaro che in una equazione di reazione in forma ionica resta sottinteso che gli ioni implicati provengono da un qualche composto ionico neutro (nell'esempio, gli ioni H^+ sono stati introdotti in soluzione sotto forma di HCl e gli ioni OH^- sotto forma di $NaOH$); tuttavia, il "partner" di ciascuno dei due ioni implicati non riveste alcuna importanza nel contesto della reazione (cioe': gli ioni H^+ e OH^- avrebbero potuto provenire da qualsiasi altro elettrolita forte; ad esempio: $HClO_4$ e KOH).

- Osserviamo che nel bilanciare una equazione di reazione in forma ionica, deve essere soddisfatta la condizione di **conservazione della carica elettrica** (oltre che quella di conservazione della massa)

- Un altro esempio:

$$\begin{aligned} Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} &= MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)} \\ Mg_{(s)} + 2H^+{}_{(aq)} &= Mg^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)} \end{aligned}$$

Stechiometria delle reazioni in soluzione acquosa

- La stechiometria di una reazione si basa sui rapporti tra i numeri di moli dei partecipanti (reagenti e prodotti).

- Quando una reazione avviene in soluzione (acquosa o no), i reagenti e i prodotti sono uniformemente distribuiti nel volume da essa occupato: cio' che si puo' misurare, in questo caso, e' una quantita' di soluzione (massa o volume).

- Si pone percio' il problema di conoscere la quantita' di soluto (generalmente espressa come numero di moli, massa ...) corrispondente ad una certa quantita' di soluzione (generalmente espressa come massa, volume ...). Ad esempio: abbiamo preparato una soluzione di $NaCl$: quanti ml di questa soluzione dobbiamo prelevare affinche' essi contengano un certo numero di moli (o un certo numero di grammi) di $NaCl$?

- Per poter conoscere la quantita' di un componente corrispondente ad una data quantita' di soluzione dobbiamo introdurre il concetto di **concentrazione**:

  La concentrazione di un soluto in una soluzione e' definita come la quantita' di soluto corrispondente ad una quantita' unitaria di soluzione o solvente

- La concentrazione si calcola percio' nel modo seguente:

$$\boxed{\text{concentrazione}} = \frac{\boxed{\text{quantita' di soluto}}}{\boxed{\text{quantita' di soluzione/solvente}}}$$

- La conoscenza della concentrazione di un soluto in una soluzione consente di risalire dalla quantita' di soluzione alla quantita' di soluto:

$$\boxed{\text{quantita' di soluto}} = \boxed{\text{concentrazione}} \times \boxed{\text{quantita' di soluzione/solvente}}$$

- Dipendentemente dalle unita' di misura che si usano per esprimere il numeratore e il denominatore della definizione generale di concentrazione, si derivano diverse unita' di misura per la concentrazione:

  - Molarita' (M).
    La quantita' di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantita' di soluzione, espressa in litri:

    $$M = \frac{n}{V} \ \left(\frac{mol}{l}\right)$$

    Quindi la molarita' M rappresenta il numero di moli di soluto che corrisponde ad 1 l di soluzione. Analogamente, l'inverso della molarita' $1/M$ rappresenta il volume di soluzione che corrisponde a 1 mol di soluto.

  - Molalita' (m).
    La quantita' di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantita' di **solvente** (non soluzione) espressa in kg:

    $$m = \frac{n}{G} \ \left(\frac{mol}{kg}\right)$$

    Quindi la molalita' m rappresenta il numero di moli di soluto che corrisponde ad 1 kg di solvente. Analogamente, l'inverso della molalita' $1/m$ rappresenta la massa di solvente in kg che corrisponde a 1 mol di soluto.

- – Percentuale in massa.
  La quantita' di soluto e' espressa in unita' di massa (ad esempio g) ed e' rapportata in percentuale alla massa della soluzione espressa nelle stesse unita' di misura:

  $$(\%) = \frac{G_{soluto}}{G_{soluzione}} \times 100$$

  Quindi (%)/100 rappresenta la massa di soluto corrispondente ad 1 unita' di massa di soluzione (es. grammi di soluto per grammo di soluzione); analogamente, 100/(%) rappresenta la massa di soluzione corrispondente ad 1 unita' di massa di soluto.

  Si ha sempre: $(\%) \leq 100$

  – Frazione molare (x). La quantita' di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantita' di soluzione espressa come somma delle moli di tutti i componenti:

  $$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i}$$

  Quindi la frazione molare x rappresenta il numero di moli di soluto che corrisponde ad 1 mol di soluzione. Analogamente, l'inverso della frazione molare $1/x$ rappresenta il numero di moli di soluzione che corrisponde a 1 mol di soluto.

  Si ha sempre:

  $$\begin{aligned} x_i &\leq 1 \\ \sum_i x_i &= 1 \end{aligned}$$

- Interconversione $M \rightleftharpoons m$ (soluzione di due componenti).

$$\begin{aligned}
m &= \frac{n}{G_{solvente}} \\
&= \frac{n}{G_{soluz} - G_{soluto}^{(\text{in } kg)}} \\
&= \frac{n}{V_{soluz} d_{soluz} - 10^{-3} G_{soluto}^{(\text{in } g)}} \\
&= \frac{n}{V_{soluz} d_{soluz} - 10^{-3} n M_{soluto}} \\
&= \frac{1}{\frac{V_{soluz} d_{soluz}}{n} - 10^{-3} M_{soluto}} \\
&= \frac{1}{\frac{d_{soluz}}{M} - 10^{-3} M_{soluto}} \\
M &= \frac{d_{soluz}}{\frac{1}{m} + 10^{-3} M_{soluto}}
\end{aligned}$$

- Interconversione $m \rightleftharpoons x$ (soluzione di due componenti).

$$\begin{aligned}
x &= \frac{n}{n_{solvente} + n} \\
&= \frac{1}{\frac{n_{solvente}}{n} + 1} \\
&= \frac{1}{\frac{\frac{G_{solvente}}{M_{solvente}}}{n} + 1} \\
&= \frac{1}{\frac{G_{solvente}}{n} \frac{1}{M_{solvente}} + 1} \\
&= \frac{1}{\frac{10^3 G_{solvente}^{(\text{in } kg)}}{n} \frac{1}{M_{solvente}} + 1} \\
&= \frac{1}{10^3 \frac{1}{m} \frac{1}{M_{solvente}} + 1} \\
m &= \frac{10^3}{M_{solvente}} \left(\frac{x}{1-x} \right)
\end{aligned}$$

- La molarita' e' un'utile unita' di misura in laboratorio: per preparare una soluzione di data molarita', basta porre in un matraccio tarato la massa di soluto corrispondente al numero di moli desiderato ed aggiungere acqua fino a portare il volume della **soluzione** alla tacca.

- Tuttavia, la molarita' di una soluzione varia (anche se di poco) con la temperatura: infatti il volume della soluzione e' maggiore a temperatura maggiore. Per questo motivo e' stata introdotta la molalita', che riferendo la quantita' di soluto alla *massa* di solvente (espressa in kg), non presenta alcuna dipendenza dalla temperatura.

- Diluizione.
  Spesso una soluzione viene aggiunta ad un'altra; oppure solvente puro (acqua) viene aggiunto ad una soluzione. In entrambi i casi il volume della soluzione finale e' maggiore di quello della soluzione iniziale: si dice che la soluzione iniziale e' stata **diluita**.

- Dalla definizione di concentrazione (ad esempio molarita'), si vede che una diluizione provoca un cambiamento della concentrazione: infatti, mentre il numero di moli di soluto **non** cambia, il volume cambia. Se V_i e' il volume iniziale, V_f quello finale ed n il numero di moli di soluto, allora la relazione fra concentrazione finale C_f e concentrazione iniziale C_i e':

$$\begin{aligned} C_f &= \frac{n}{V_f} \\ &= \frac{\frac{n}{V_i}}{\frac{V_f}{V_i}} \\ &= \frac{C_i}{\frac{V_f}{V_i}} \\ &= C_i \frac{V_i}{V_f} \end{aligned}$$

  Siccome per una diluizione $V_i < V_f$**, segue** $C_f < C_i$

Titolazione

- E' un'operazione di laboratorio che consiste nella determinazione della quantita' (titolo) di un certo reagente presente in una soluzione grazie ad una reazione completa di stechiometria nota con un secondo reagente (detto agente titolante).

- Supponiamo che il reagente da titolare sia A e che l'agente titolante sia B. Supponiamo inoltre che la stechiometria della reazione fra A e B sia:

$$aA + bB = \text{prodotti}$$

- Allora, titolare A con B, significa aggiungere ad una soluzione contenente una quantita' incognita di A delle aliquote successive di una soluzione di B a concentrazione nota C_B° finche' la quantita' totale di B aggiunta risulta uguale a quella richiesta dalla stechiometria della reazione.

- Quando si verifica la condizione suddetta (quando cioe' si raggiunge il cosiddetto **punto di equivalenza** della titolazione), deve valere:

$$\begin{aligned} n_A &= \frac{a}{b} n_B \\ &= \frac{a}{b} C_B^\circ V_B \end{aligned}$$

  dove V_B e' il volume di equivalenza, cioe' il volume di soluzione di B che contiene il numero di moli di B stechiometricamente richiesto dal numero di moli di A (incognito) contenuto nella soluzione iniziale di A.

- Quindi, conoscendo la stechiometria della reazione fra A e B (cioe' a e b), conoscendo C_B° e misurando V_B, si risale a n_A.

- La soluzione titolante viene aggiunta alla soluzione da titolare con una buretta (cilindro graduato dotato di rubinetto che consente di effettuare delle aggiunte di volume noto).

- Il raggiungimento del punto di equivalenza viene evidenziato da un **indicatore**, cioe' una terza sostanza che, nel caso classico, determina un netto cambiamento di colore della soluzione in corrispondenza al punto di equivalenza.

Alcune classi comuni di reazioni in soluzione acquosa

- Reazioni di scambio o metatesi.
  Sono reazioni in cui l'anione e il catione di due reagenti si scambiano per dare i prodotti:
  $$AB + XY = AY + XB$$

- Appartengono a questa categoria generale due importanti classi di reazioni: reazioni di precipitazione e reazioni acido base.

- Nelle reazioni di precipitazione, uno dei prodotti e' insolubile e precipita man mano che si forma.

$$\begin{aligned} 2AgNO_{3(aq)} + CaCl_{2(aq)} &= 2AgCl_{(s)} + Ca\left(NO_3\right)_{2(aq)} \\ Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)} &= AgCl_{(s)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Pb\left(NO_3\right)_{2(aq)} + 2KI &= 2KNO_{3(aq)} + PbI_{2(s)} \\ Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2I^{-}{}_{(aq)} &= PbI_{2(s)} \end{aligned}$$

- Le **reazioni acido base**, cui abbiamo gia' accennato, sono di fondamentale importanza. Esse consistono nella reazione tra un acido e una base. In generale, i protoni dell'acido neutralizzano i gruppi ossidrilici della base per dare acqua, mentre il catione proveniente dalla base va a neutralizzare l'anione proveniente dall'acido. Per questo motivo, queste reazioni vengono anche dette **reazioni di neutralizzazione**. Esempio:
  $$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} = NaCl_{(aq)} + HOH_{(l)}$$

  Il composto che deriva dal catione della base e dall'anione dell'acido si chiama genericamente **sale**.

- Siccome HCl $NaOH$ e $NaCl$ sono tutti elettroliti forti, l'equazione puo' essere riscritta in forma ionica:
  $$H^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)} = H_2O_{(l)}$$

- Un’ eccezione notevole allo schema appena visto per le reazioni acido base e’ costituita da NH_3. Come abbiamo visto, questo composto si comporta come una base, pur non contenendo gruppi ossidrilici. La reazione tra NH_3 e un acido non porta alla formazione di acqua, ma solo del corrispondente sale. Esempio:

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} = NH_4Cl_{(aq)}$$

  o, in forma ionica:

$$H^+{}_{(aq)} + NH_{3(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)}$$

- Reazioni di idratazione.
  Consistono nella “incorporazione” di una o piu’ molecole di H_2O nella molecola di un composto. Un caso tipico e’ l’idratazione degli ossidi. L’idratazione di un ossido metallico porta alla formazione di una base, mentre l’idratazione di un ossido non metallico porta alla formazione di un acido ossigenato o ossiacido:

$$\begin{aligned}
Na_2O + H_2O &= 2NaOH \\
CaO + H_2O &= Ca(OH)_2 \\
Al_2O_3 + 3H_2O &= 2Al\,(OH)_3 \\
SO_2 + H_2O &= H_2SO_3 \\
SO_3 + H_2O &= H_2SO_4 \\
Cl_2O_7 + H_2O &= 2HClO_4
\end{aligned}$$

- Una importante classe di reazioni in soluzione acquosa e’ costituita dalle **reazioni redox**, o **reazioni di ossidoriduzione**.

- Prima di parlare delle reazioni redox dobbiamo introdurre il concetto di **numero di ossidazione**. Ritorneremo in maggior dettaglio sull'argomento dopo aver trattato il legame chimico: per il momento, diamo una definizione naïve di numero di ossidazione ed impariamo ad usarlo.

- Un atomo isolato e' elettricamente neutro: il numero di elettroni e' uguale a quello dei protoni

- Quando un atomo si lega ad altri atomi per formare una molecola la sua elettroneutralita' viene perturbata

- Il caso estremo e' quello dei composti ionici: in tali composti, gli atomi costituenti hanno perso o acquistato elettroni diventando percio' ioni. Un esempio di questo genere e' il composto $NaCl$, costituito da ioni Na^+ e Cl^- legati fra loro da forze puramente elettrostatiche

$$Na + Cl \quad = \quad (Na^+Cl^- \equiv)NaCl$$

- Non tutti i composti sono ionici, ma quando due atomi diversi sono legati, uno dei due tende ad attirare gli elettroni dell'altro verso il proprio nucleo (questa proprieta' si chiama elettronegativita'). Se questo processo venisse portato all'estremo, l'atomo piu' elettronegativo assumerebbe una carica negativa mentre l'altro assumerebbe una carica positiva, proprio come in un composto ionico

- Si definisce **numero (o stato) di ossidazione** di un atomo in un composto la carica elettrica (reale o formale) che esso verrebbe ad assumere se il composto in cui si trova diventasse completamente ionico

- Siccome il numero di ossidazione di un atomo dipende dagli atomi a cui esso si trova legato, un dato atomo puo' avere diversi stati di ossidazione in diversi composti o addirittura atomi identici aventi intorno chimico differente nella stessa molecola possono avere numero di ossidazione differente

- Deve essere assolutamente chiaro che il numero di ossidazione rappresenta una carica elettrica reale solo se l'elemento considerato si trova come ione. Ad esempio $NaCl$ e' un vero e proprio composto ionico che contiene i due ioni Na^+ e Cl^-: ne segue che il numero di ossidazione di Na e Cl nel composto $NaCl$ e' $+1$ e -1, rispettivamente.

- CO non e' un composto ionico (ad esempio, posto in acqua, non si dissocia minimamente in ioni), tuttavia si trova che in questo composto due degli elettroni dell'atomo di C vengono attirati verso l'atomo di O (che e' il piu' elettronegativo dei due). Applicando la definizione di numero di ossidazione che abbiamo dato, se i due elettroni dell'atomo di C venissero (da notare l'uso del condizionale) totalmente acquisiti dall'atomo di ossigeno, allora quest'ultimo diventerebbe un anione con carica elettrica -2, mentre l'atomo di carbonio diventerebbe un catione con carica elettrica $+2$: si conclude che il numero di ossidazione di C e O in CO e' $+2$ e -2, rispettivamente

- In pratica il numero di ossidazione rende conto della perturbazione che subiscono le nuvole elettroniche quando gli atomi si legano per formare le molecole

- Sulla base della semplice definizione che abbiamo dato, possiamo dedurre immediatamente il numero di ossidazione di un atomo in casi semplici

- Siccome un atomo isolato e' elettricamente neutro (cioe' ha una carica elettrica risultante pari a 0), il suo numero di ossidazione sara' 0. Hanno percio' numero di ossidazione 0 tutti gli elementi allo stato atomico: Na, C, Ne ...

- In una qualsiasi molecola omonucleare (cioe' formata da atomi dello stesso tipo) non ci possono essere (ovviamente) differenze nella tendenza ad attirare elettroni: ne segue che ciascun atomo non perde ne' acquista (neppure ipoteticamente) elettroni e quindi si trova esattamente come se fosse isolato. Il suo numero di ossidazione sara' dunque 0 anche in questo caso. Ad esempio, il numero di ossidazione e' 0 per tutti gli atomi in H_2, N_2, O_2, F_2 ...

- Quanto detto nei due punti precedenti si puo' sintetizzare dicendo che il numero di ossidazione di un elemento allo stato atomico o molecolare e' sempre 0

- Un altro caso semplice e' quello di uno ione: in questo caso, per definizione, il numero di ossidazione coincide con la sua carica elettrica effettiva. Ad esempio:

$$\begin{array}{ll} Na^{+} & +1 \\ Ca^{2+} & +2 \\ Cl^{-} & -1 \\ S^{2-} & -2 \end{array}$$

- Per casi piu' complessi il numero di ossidazione puo' essere assegnato sulla base di una serie di regole, che saranno razionalizzate in seguito alla luce delle teorie sul legame chimico (per compattezza, sono riportate anche le due regole viste prima)

  - il numero di ossidazione di un elemento e' sempre 0. Es: Na, H_2, O_2, Cl_2

  - il numero di ossidazione di uno ione e' uguale alla sua carica netta. Es: Na^+, Mn^{2+}, Cl^-, Ca^{2+}

  - il numero di ossidazione dell'idrogeno e' sempre $+1$, tranne negli idruri (composti binari idrogeno–metallo), in cui e' -1

  - il numero di ossidazione dell'ossigeno e' sempre -2, tranne nei perossidi (contenenti il gruppo O_2^{2-}) in cui e' -1, nei superossidi (contenenti il gruppo O_2^-) in cui e' $-1/2$, e nel composto OF_2, in cui e' $+2$

  - il numero di ossidazione del fluoro e' sempre -1

  - il numero di ossidazione del cloro e' sempre -1, tranne quando e' legato al fluoro e all'ossigeno

  - il numero di ossidazione del bromo e' sempre -1, tranne quando e' legato al fluoro, al cloro e all'ossigeno

  - il numero di ossidazione degli atomi metallici nei composti con altri elementi e' sempre positivo. In particolare:

metalli alcalini	$+1$
metalli alcalino-terrosi	$+2$
zinco, cadmio	$+2$
boro, alluminio	$+3$

  - la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli elementi costituenti una data specie chimica (ione o molecola) deve essere uguale alla carica netta della specie stessa

- L'ultima regola e' particolarmente importante perche' consente di assegnare il numero di ossidazione ad elementi diversi da quelli citati

  Esempio 39 *Qual'e' il numero di ossidazione di Mn nello ione permanganato MnO_4^-?*

  Sapendo che il numero di ossidazione dell'ossigeno e' -2 e che la somma dei numeri di ossidazione degli atomi di ossigeno e di quello di manganese deve essere pari alla carica netta risultante dello ione (-1) si ha:

$$\begin{aligned} 4 \times (-2) + x &= -1 \\ x &= -1 + 8 \\ &= +7 \end{aligned}$$

- Puo' succedere che il numero di ossidazione di un elemento in un composto sia non intero. In genere questo avviene quando in una molecola sono presenti piu' atomi dello stesso tipo, ma aventi intorno chimico differente. Allora ciascun atomo avra' un numero di ossidazione intero, ma diverso da quello degli altri atomi dello stesso tipo: usando le regole date prima si ricava il numero di ossidazione **medio** per tutti gli atomi di un dato tipo, che puo' quindi non essere intero.

  Esempio 40 *Qual'e' il numero di ossidazione di C nell'acido propionico, CH_3CH_2COOH?*

  Sapendo che il numero di ossidazione dell'ossigeno e' -2, che quello dell'idrogeno e' $+1$ e che la carica netta risultante della molecola e' 0 si ha:

$$\begin{aligned} 3 \times x + 6 \times (+1) + 2 \times (-2) &= 0 \\ 3x &= -2 \\ x &= -\frac{2}{3} \end{aligned}$$

Utilizzeremo il concetto di numero di ossidazione:

- per trattare le reazioni di ossidoriduzione
- per prevedere la formula di semplici composti chimici
- nella nomenclatura dei principali composti inorganici

Le reazioni di ossidoriduzione (o reazioni redox).

- Sono reazioni in cui si ha un formale o effettivo trasferimento di elettroni tra specie chimiche

- Un esempio tipico e' la formazione del cloruro di sodio a partire dagli elementi:

$$2Na + Cl_2 \quad = \quad 2NaCl$$

  Il cloruro di sodio e' un composto ionico: quando un atomo di sodio e uno di cloro si legano per formare $NaCl$, l'atomo di sodio perde un elettrone diventando ione Na^+; l'elettrone perduto dall'atomo di sodio viene acquistato dall'atomo di cloro, che diventa pertanto l'anione Cl^-

- Nella reazione:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad = \quad H_2O$$

  il prodotto non e' un composto ionico e quindi non si e' avuto un trasferimento effettivo di elettroni; tuttavia l'atomo di ossigeno tende ad attrarre verso il proprio nucleo l'elettrone di ciascuno dei due atomi di idrogeno (cioe', l'atomo di ossigeno e' piu' elettronegativo dell'atomo di idrogeno): quindi, la formazione del prodotto comporta una formale perdita di elettroni da parte degli atomi di idrogeno e un corrispondente acquisto formale di elettroni da parte dell'atomo di ossigeno

- Dalla definizione che abbiamo dato del numero di ossidazione si deduce facilmente che gli elettroni acquistati o perduti (formalmente o realmente) da un elemento in una reazione redox sono contati dalla variazione del suo numero di ossidazione.

- In particolare, un aumento del numero di ossidazione corrisponde ad una formale perdita di elettroni, mentre una diminuzione del numero di ossidazione corrisponde ad un formale acquisto di elettroni

  Esempio 41 *Nella reazione di formazione di $NaCl$ a partire dagli elementi, il numero di ossidazione del Na varia da* 0 *a* $+1$*, indicando una perdita di* $1e^-$ *da parte di ogni atomo di sodio; analogamente, il numero di ossidazione del Cl varia da* 0 *a* -1*, indicando un acquisto di* $1e^-$ *da parte di ogni atomo di cloro.*

- Una perdita di elettroni si definisce **ossidazione**, mentre un acquisto di elettroni si definisce **riduzione**. Ossidazione e riduzione sono sempre associate in una reazione redox: cioe' se qualche specie si ossida (cede elettroni), **deve** essere presente qualche altra specie che si riduce (acquista gli elettroni ceduti dalla specie che si e' ossidata).

- La specie che si ossida viene percio' detta **riducente**, perche', ossidandosi, riduce qualche altra specie; analogamente, la specie che si riduce viene detta **ossidante**, perche', riducendosi, ossida qualche altra specie.

- Ogni reazione redox puo' essere scissa nella somma di due **semireazioni**: una semireazione di ossidazione e una semireazione di riduzione.
  Ad esempio:

$$
\begin{array}{rcl}
2Na & = & 2Na^{+} + 2e^{-} \\
Cl_2 + 2e^{-} & = & 2Cl^{-} \\
\hline
2Na + Cl_2 & = & 2NaCl
\end{array}
$$

- Come vedremo parlando di elettrochimica, la semireazione non e' solo un formalismo valido per il bilanciamento delle reazioni redox, ma puo' divenire un processo reale, nel senso che e' possibile scindere una reazione redox in due semireazioni componenti anche in pratica, ad esempio in una cella elettrochimica.

- Una semireazione puo' avvenire sia in un senso che nel senso opposto. Ad esempio, Cl_2 si riduce a ione Cl^{-} acquistando $2e^{-}$; tuttavia, anche il contrario puo' avvenire: Cl^{-} puo' ossidarsi perdendo $1e^{-}$ e producendo Cl_2. Si dice allora che Cl_2 e Cl^{-} formano una **coppia redox**: Cl_2 e' la **forma ossidata** della coppia redox, mentre Cl^{-} e' la **forma ridotta**

- Una semireazione interconverte i due membri di una coppia redox: la forma ossidata (cui corrisponde un numero di ossidazione maggiore) si converte nella forma ridotta (cui corrisponde un numero di ossidazione minore) per acquisto di elettroni e viceversa.

- Una reazione redox coinvolge sempre due semireazioni e quindi due coppie redox: la forma ossidata di una coppia ossida la forma ridotta dell'altra, portando alla forma ridotta della prima coppia e alla forma ossidata della seconda.

  Esempio 42 *La reazione redox:*

$$
\begin{array}{rcl}
Cl_2 + 2e^- & = & 2Cl^- \\
2Na & = & 2Na^+ + 2e^- \\
\hline
2Na + Cl_2 & = & 2NaCl
\end{array}
$$

  coinvolge le due coppie redox Cl_2/Cl^- e Na^+/Na: la forma ossidata della prima coppia (Cl_2) ossida la forma ridotta della seconda coppia (Na); viene prodotta la forma ridotta della prima coppia (Cl^-) e la forma ossidata della seconda coppia (Na^+).

- In generale, date due coppie redox Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2, esse reagiscono secondo l'equazione:

$$Ox_1 + Red_2 \quad = \quad Red_1 + Ox_2$$

- Una semireazione puo' coinvolgere, oltre ai due membri della coppia redox implicata, altri reagenti e/o prodotti che non cambiano numero di ossidazione. Nelle reazioni redox che avvengono in soluzione acquosa, si ha spesso partecipazione di acqua e/o ioni H_3O^+ (se la reazione avviene in ambiente acido) oppure ioni OH^- (se la reazione avviene in ambiente basico).
  Esempio:

$$
\begin{array}{rcl}
MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- & = & Mn^{2+} + 4H_2O \\
CrO_2^- + 4OH^- & = & CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-
\end{array}
$$

- Reazioni di disproporzione. Sono reazioni redox in cui lo scambio elettronico avviene fra molecole dello stesso tipo. In tal modo, la stessa specie chimica si comporta sia da ossidante che da riducente. Esempio:

$$\begin{array}{rcl} Cl_2 + 6H_2O & = & 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \\ 5Cl_2 + 10e^- & = & 10Cl^- \\ \hline 6Cl_2 + 6H_2O & = & 2ClO_3^- + 12H^+ + 10Cl^- \end{array}$$

  Nelle reazioni di disproporzione, le due coppie redox implicate condividono un membro, che gioca il ruolo di forma ossidata in una coppia e di forma ridotta nell'altra. Nell'esempio appena visto, le coppie redox implicate nella reazione sono ClO_3^-/Cl_2 e Cl_2/Cl^-: il Cl_2 e' il membro comune alle due coppie, essendo la forma ridotta della prima e la forma ossidata della seconda.

- Il fatto che una reazione redox possa essere scomposta in due semireazioni si puo' utilizzare per il suo bilanciamento, nel senso che le due semireazioni possono essere bilanciate **separatamente** e poi sommate per dare la reazione globale.

Bilanciamento delle reazioni redox mediante scomposizione in semireazioni

1. se la reazione e' scritta in forma molecolare, scriverla in forma ionica

2. dall'analisi del numero di ossidazione degli elementi presenti, individuare le coppie redox coinvolte nella reazione

3. scrivere le semireazioni corrispondenti e per ciascuna di esse bilanciare (in questo ordine):

   (a) la massa dell'elemento che cambia stato di ossidazione

   (b) gli elettroni

   (c) le cariche (con ioni H^+ o OH^-, a seconda che la reazione avvenga in ambiente acido o basico, rispettivamente)

   (d) le masse (utilizzando eventualmente molecole di acqua)

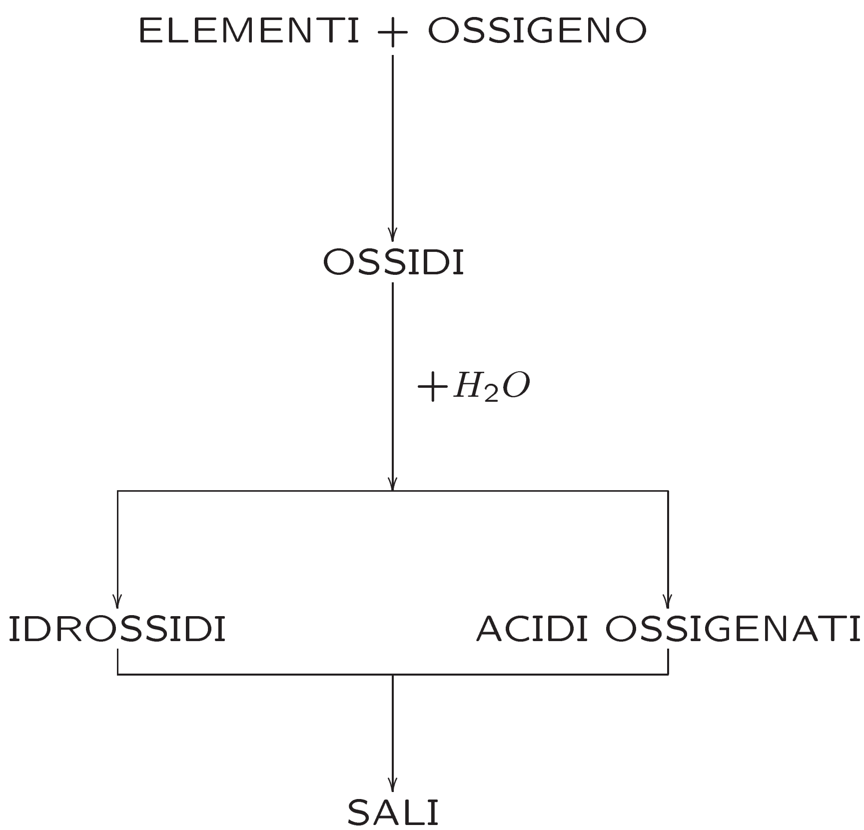
4. sommare le semireazioni, moltiplicandole eventualmente per opportuni fattori, in modo che il numero di elettroni acquistati dall'ossidante sia uguale al numero di elettroni persi dal riducente

5. semplificare i coefficienti stechiometrici delle specie eventualmente presenti sia al primo che al secondo membro dell'equazione

6. se e' richiesto di scrivere l'intera equazione in forma molecolare, associare ad ogni specie ionica il rispettivo controione, rispettando il bilancio di massa per le nuove specie cosi' introdotte

Cenni di nomenclatura dei principali composti inorganici.

Alcune importanti classi di composti inorganici sono collegate da reazioni che abbiamo visto:



OSSIDI

Composti binari fra un elemento e l'ossigeno.

La formula si ricava immediatamente conoscendo il numero di ossidazione dell'elemento (come visto, il numero di ossidazione dell'ossigeno in tutti gli ossidi e' -2, tranne il caso OF_2)

Nomenclatura tradizionale

Si distingue tra ossidi metallici (detti anche ossidi basici, perche' per idratazione danno idrossidi, cioe' basi) e ossidi non metallici (detti anche anidridi o ossidi acidi perche' per idratazione danno acidi ossigenati).

Gli ossidi basici si indicano come "ossido di [nome del metallo combinato con l'ossigeno]". Se il metallo forma due ossidi diversi, il nome del metallo e' sostituito dall'aggettivo che da esso deriva terminato dal suffisso "-ico" per l'ossido in cui il metallo si trova nello stato di ossidazione piu' elevato e dal suffisso "-oso" per l'ossido in cui il metallo si trova nello stato di ossidazione meno elevato.

CaO	ossido di calcio
Li_2O	ossido di litio
Al_2O_3	ossido di alluminio
FeO	ossido ferr**oso**
Fe_2O_3	ossido ferr**ico**
Cu_2O	ossido rame**oso**
CuO	ossido rame**ico**
SnO	ossido stann**oso**
SnO_2	ossido stann**ico**

Gli ossidi acidi si indicano come “anidride [aggettivo derivato dal nome del non metallo]”. Se il non metallo forma una sola anidride, il suffisso dell’aggettivo da esso derivato e’ “-ica”. Se il non metallo forma due anidridi, si segue una regola analoga a quella vista per i metalli che formano due ossidi basici: suffisso “-ica” quando il non metallo ha il numero di ossidazione piu’ elevato, suffisso “-osa” quando il non metallo ha il numero di ossidazione meno elevato. Puo’ accadere che un non metallo formi fino a quattro diverse anidridi. In questo caso, oltre ai due suffissi appena visti, si utilizzano anche i prefissi “per-” e “ipo-” secondo la seguente sequenza in ordine di numero di ossidazione crescente:

n.di ossidazione ↑

per-	...	-ica
	...	-ica
	...	-osa
ipo-	...	-osa

SiO_2	anidride silicica
B_2O_3	anidride borica
SO_2	anidride solfor**osa**
SO_3	anidride solfor**ica**
Cl_2O	anidride **ipo**clor**osa**
Cl_2O_3	anidride clor**osa**
Cl_2O_5	anidride clor**ica**
Cl_2O_7	anidride **per**clor**ica**

Nomenclatura IUPAC

Qualsiasi ossido (sia esso basico o acido) si indica come "ossido di [nome dell'elemento combinato con l'ossigeno]".

Quando l'elemento puo' dare diversi ossidi, le proporzioni fra l'elemento e l'ossigeno vengono indicate premettendo gli opportuni prefissi numerici di- tri- tetra- penta- ...

CaO	ossido di calcio
N_2O	ossido di diazoto
CO	ossido di carbonio
CO_2	diossido di carbonio
Al_2O_3	triossido di dialluminio
P_2O_3	triossido di difosforo
P_4O_{10}	decaossido di tetrafosforo

IDROSSIDI (BASI)

Si ottengono formalmente per idratazione (da cui il nome) dei corrispondenti ossidi metallici.

Ad esempio: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Sono composti ternari contenenti uno ione positivo e il raggruppamento OH^- (ione ossidrile o idrossido). Sono detti anche idrati o basi.

La formula si ottiene "neutralizzando" la carica positiva del catione con il necessario numero di raggruppamenti OH^- ($NaOH$, $Ca(OH)_2$, ...).

Nomenclatura tradizionale

Si seguono le regole viste per i corrispondenti ossidi, sostituendo la parola "ossido" con "idrossido" o "idrato".

$Li(OH)$	idrossido di litio
$Ca(OH)_2$	idrossido di calcio
$Al(OH)_3$	idrossido di alluminio
$Fe(OH)_2$	idrossido ferr**oso**
$Fe(OH)_3$	idrossido ferr**ico**
$Cu(OH)$	idrossido rame**oso**
$Cu(OH)_2$	idrossido rame**ico**

Nomenclatura IUPAC

La nomenclatura IUPAC per gli idrossidi e' identica a quella tradizionale, salvo che, nei casi in cui un metallo possa formare due diversi idrossidi, invece di usare un suffisso, si specifica il numero di ossidazione (sempre positivo) del metallo come numero romano tra parentesi rotonde (ad esempio: $Fe(OH)_2$ idrossido di ferro (II), $Fe(OH)_3$ idrossido di ferro(III)).

ACIDI OSSIGENATI (OSSIACIDI, OSSOACIDI)

Si ottengono formalmente per idratazione degli ossidi non metallici (anidridi).

Ad esempio: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

Sono composti ternari costituiti generalmente da idrogeno, ossigeno e un non-metallo.

Nomenclatura tradizionale
Le regole di nomenclatura tradizionale sono identiche a quelle viste per le anidridi da cui derivano formalmente: "acido [aggettivo derivato dal nome del non metallo]". L'aggettivo derivato dal nome del non metallo reca un opportuno suffisso e prefisso, nei casi gia' presi in considerazione per le anidridi.

B_2O_3	anidride borica	H_3BO_3	acido borico
N_2O_3	anidride nitr**osa**	HNO_2	acido nitr**oso**
N_2O_5	anidride nitr**ica**	HNO_3	acido nitr**ico**
SO_2	anidride solfor**osa**	H_2SO_3	acido solfor**oso**
SO_3	anidride solfor**ica**	H_2SO_4	acido solfor**ico**
Cl_2O	anidride **ipo**clor**osa**	$HClO$	acido **ipo**clor**oso**
Cl_2O_3	anidride clor**osa**	$HClO_2$	acido clor**oso**
Cl_2O_5	anidride clor**ica**	$HClO_3$	acido clor**ico**
Cl_2O_7	anidride **per**clor**ica**	$HClO_4$	acido **per**clor**ico**

A volte, il grado di idratazione (numero di molecole d'acqua addizionate all'ossido di partenza) non e' unico: si utilizzano in questo caso i prefissi "meta-" "piro-" "orto-" per differenziare le specie acide risultanti (il prefisso "orto-" viene in genere omesso).

Ad esempio:

$P_2O_5 + H_2O = HPO_3$	ac.metafosforico
$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$	ac.pirofosforico
$P_2O_5 + 3\,H_2O = H_3PO_4$	ac.ortofosforico

Nomenclatura IUPAC

Il nome si indica come "acido [prefisso indicante il numero di atomi di ossigeno]osso[aggettivo derivato dal nome del non metallo]". L'aggettivo derivato dal nome del non metallo termina sempre con il suffisso "-ico". Inoltre, tra parentesi rotonde, si indica il numero di ossidazione (sempre positivo) del non metallo come numero romano.

H_3BO_3	acido triossoborico(III)
HNO_2	acido diossonitrico(III)
HNO_3	acido triossonitrico(V)
H_2SO_3	acido triossosolforico(IV)
H_2SO_4	acido tetraossosolforico(VI)
$HClO$	acido ossoclorico(I)
$HClO_2$	acido diossoclorico(III)
$HClO_3$	acido triossoclorico(V)
$HClO_4$	acido tetraossoclorico(VII)

SALI (OSSIGENATI)

Come gia' visto, si ottengono formalmente dalla reazione fra un ossiacido e una base.

Ad esempio: $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2O$

Sono generalmente composti ionici, costituiti da un catione metallico proveniente dalla base e da un anione (ossianione) ottenuto per sottrazione di uno o piu' ioni H^+ dalla molecola dell'acido.

Nomenclatura tradizionale

Il nome dei sali si ottiene dal nome dell'ossianione seguito dalla specifica del catione proveniente dalla base.

Il nome dell'ossianione si ricava da quello dell'acido da cui proviene, in base alla seguente tabella:

acido	sale
per-...-ico	per-...-ato
...-ico	...-ato
...-oso	...-ito
ipo-...-oso	ipo-...-ito

Identicamente a quanto visto per i nomi degli ossidi basici e dei corrispondenti idrossidi, se il metallo puo' trovarsi in due diversi stati di ossidazione, il nome del metallo e' sostituito dall'aggettivo corrispondente, recante il suffisso "-ico" per indicare lo stato di ossidazione piu' elevato e il suffisso "-oso" per indicare lo stato di ossidazione meno elevato.

Ad esempio:

- $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$
  $CaSO_4$: solfato di calcio
- $NaOH + HClO = NaClO + H_2O$
  $NaClO$: ipoclorito di sodio
- $3CuOH + H_3PO_4 = Cu_3PO_4 + 3H_2O$
  Cu_3PO_4: fosfato rameoso
- $3Cu(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Cu_3(PO_4)_2 + 6H_2O$
  $Cu_3(PO_4)_2$: fosfato rameico

Per sali provenienti da acidi poliprotici (H_2SO_4, H_3PO_4,...), si premette la parola "idrogeno", "di-idrogeno" etc. al nome dell'ossianione, nel caso in cui la reazione di neutralizzazione non abbia consumato tutti gli atomi di idrogeno disponibili. Si parla in questo caso di "sali acidi".

Ad esempio:

- $Ca(OH)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O$
  $Ca(HSO_4)_2$: idrogenosolfato di calcio

- $CuOH + H_3PO_4 = Cu(H_2PO_4) + H_2O$
  $Cu(H_2PO_4)$: diidrogenofosfato rameoso

NOTA: per i sali acidi derivanti da H_2CO_3, H_2SO_4, H_2SO_3 e' invalso l'uso del prefisso "bi-"

Ad esempio: $NaHCO_3$, bicarbonato di sodio; $Ca(HSO_3)_2$, bisolfito di calcio etc.

Analogamente ai sali acidi, si possono avere sali basici quando la reazione di neutralizzazione fra un acido e una base con piu' di un gruppo ossidrilico non e' completa. Si utilizza in questo caso la parola "basico", eventualmente preceduta da un prefisso che indica il numero di gruppi ossidrilici rimasti nel sale.

Ad esempio: $AlOH(NO_3)_2$: nitrato monobasico di alluminio

Nomenclatura IUPAC

Il nome si ricava da quello del non metallo contenuto nell'ossoanione proveniente dall'acido, terminato col suffisso "-ato" e con l'indicazione dello stato di ossidazione in notazione romana; il numero di atomi di ossigeno e' specificato con il frammento "osso", prefissato opportunamente; il nome del sale termina con la specifica del metallo proveniente dalla base, eventualmente prefissato anch'esso per indicare il numero degli atomi.

K_2SO_3	triossosolfato(IV) di dipotassio
K_2SO_4	tetraossosolfato(VI) di dipotassio
$Al_2(CO_3)_3$	tritriossocarbonato(IV) di dialluminio
$NaClO$	ossoclorato(I) di sodio
$NaClO_2$	diossoclorato(III) di sodio
$NaClO_3$	triossoclorato(V) di sodio
$NaClO_4$	tetraossoclorato(VII) di sodio
Na_2HPO_3	triossofosfato(III) di disodio

COMPOSTI BINARI IDROGENO–NON METALLO

Sono composti dell'idrogeno con gli elementi non metallici dei gruppi 6A (tranne l'ossigeno) e 7A e si comportano come acidi di Arrhenius. Vengono comunemente chiamati anche "idracidi".

Nomenclatura tradizionale

Il nome si deriva postponendo al sostantivo "acido" l'aggettivo derivato dal nome del non-metallo terminante col suffisso "-idrico".

Nomenclatura IUPAC

Il nome si ricava da quello del non metallo col prefisso "-uro", seguito dalla specifica "di idrogeno".

composto	IUPAC	non ufficiale
HF	fluoruro di idrogeno	acido fluoridrico
HCl	cloruro di idrogeno	acido cloridrico
HBr	bromuro di idrogeno	acido bromidrico
HI	ioduro di idrogeno	acido iodidrico
H_2S	solfuro di idrogeno	acido solfidrico

Come gli acidi ossigenati, anche gli idracidi reagiscono con gli idrossidi per dare sali (che in questo caso, pero', non contengono ossigeno).

Ad esempio: $Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$

Nomenclatura tradizionale

Il nome si ottiene da quello del corrispondente idracido, cambiando il suffisso "-idrico" in "-uro" e facendo seguire la specifica del metallo, con i soliti suffissi per indicare lo stato di ossidazione.

Nomenclatura IUPAC

Il nome si ottiene da quello del corrispondente idracido, facendo seguire la specifica del metallo. Le proporzioni tra non metallo e metallo si indicano con opportuni prefissi numerici.

composto	IUPAC	non ufficiale
$NaCl$	cloruro di sodio	cloruro di sodio
$BaCl_2$	dicloruro di bario	cloruro di bario
Cu_2S	solfuro di dirame	solfuro rame**oso**
CuS	solfuro di rame	solfuro rame**ico**

ALCUNI COMUNI COMPOSTI

H_2O	acqua
H_2O_2	acqua ossigenata
NH_3	ammoniaca
PH_3	fosfina
N_2H_4	idrazina

La struttura elettronica degli atomi.

- La descrizione dettagliata del sistema nucleo – elettroni non puo' essere effettuata con gli strumenti della fisica classica. Infatti la fisica classica e' in grado di descrivere la realta' solamente ad un livello approssimato. Tale approssimazione e' impercettibile quando le dimensioni dei sistemi descritti sono "ordinarie", ma diventa inaccettabile quando si cerca di descrivere sistemi aventi dimensioni atomiche o subatomiche

- Questo e' il motivo per cui la limitatezza delle leggi della fisica classica e' emersa solo in tempi relativamente recenti, dopo che le tecniche sperimentali si sono evolute al punto da consentire lo studio di sistemi microscopici, come gli atomi e le molecole. In seguito alle fondamentali scoperte avvenute negli ultimi cento anni, la meccanica classica ha lasciato il posto alla **meccanica quantistica**

I punti fondamentali della teoria quantistica su cui poggia la descrizione della struttura degli atomi possono essere riassunti come segue.

L'energia e' quantizzata

- L'energia di un sistema fisico non puo' assumere qualsiasi valore, ma solo una sequenza (generalmente infinita) di valori **discreti**: $E_1\ E_2\ E_3 \cdots E_n \cdots$. L'aggettivo "discreti" significa che fra due successivi valori consentiti di energia, E_i ed E_{i+1}, esistono infiniti valori di energia inaccessibili al sistema. Questo concetto contrasta in modo stridente con le leggi della fisica classica e con l'esperienza quotidiana, ma solo perche' le dimensioni degli oggetti percepibili dai nostri soli sensi sono sempre troppo grandi per mettere in evidenza questa **quantizzazione** dell'energia.

- Inoltre, anche per sistemi di dimensioni microscopiche, l'energia e' quantizzata solo quando il sistema e' costretto entro una regione di spazio limitata. Ad esempio, per una particella libera di muoversi in qualsiasi punto dello spazio, l'energia varia in modo continuo, anche se la massa della particella diventa piccola a piacere. Se pero' la particella puo' muoversi solo entro una regione di spazio ristretta, allora la sua energia puo' assumere solo valori discreti.

Dualismo onda–particella

- In fisica classica esiste una netta separazione fra corpi materiali e onde: alcuni fenomeni, come l'interferenza, appartengono solo al mondo delle onde e non hanno nulla a che vedere con le particelle materiali; altri fenomeni, come gli urti, hanno senso solo per le particelle e non per le onde.

- Questa separazione cessa di esistere nella meccanica quantistica: una stessa entita' fisica (ad esempio un elettrone) puo' essere descritta come particella o come onda, a seconda del tipo di esperimento in cui viene studiata. Questo dualismo viene formalizzato dalla cosiddetta relazione di De Broglie, che associa ad una particella di massa m che si muove a velocita' v un'onda avente lunghezza d'onda:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{h}{p} \end{aligned}$$

  dove la grandezza $p = mv$ e' detta "momento" (lineare) della particella. La quantita' h e' chiamata costante di Plank ed ha un valore estremamente piccolo ($h = 6.63 \times 10^{-34} Js$)

- Dato il valore della costante di Plank, le onde associate a corpi di dimensioni ordinarie hanno una lunghezza d'onda talmente piccola da non poter essere misurata con alcuno strumento. Ad esempio, la lunghezza d'onda di un corpo di massa 1 kg che si muove alla velocita' di 10 km/h e' pari a 2.4×10^{-34} m

Il principio di indeterminazione

- In fisica classica, due qualsiasi grandezze possono essere determinate *contemporaneamente* con qualsiasi grado di accuratezza. Cio' non e' piu' vero in meccanica quantistica: il **principio di indeterminazione** stabilisce che non e' possibile determinare *contemporaneamente* e con una accuratezza *arbitrariamente elevata* alcune coppie di grandezze fisiche.

- Ad esempio, per il momento p e la posizione di una particella lungo l'asse x, vale la seguente relazione:

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

  dove Δp e Δx sono le incertezze su momento e posizione, rispettivamente. La relazione stabilisce che, siccome il prodotto $\Delta p \Delta x$ deve essere sempre *maggiore* di $h/4\pi$, se si determina il momento della particella molto accuratamente (cioe' Δp e' molto piccolo), allora l'incertezza nella determinazione *contemporanea* della posizione dovra' essere corrispondentemente grande. Notate che il principio di indeterminazione non ha nulla a che fare con la precisione dello strumento utilizzato: la relazione su scritta rappresenta un limite che esisterebbe comunque, anche se lo strumento utilizzato per la misura fosse perfetto!

- Il principio di indeterminazione vale **sempre**, ma per corpi di dimensioni ordinarie e' assolutamente "inverificabile". Ad esempio, se ammettiamo che l'errore nella determinazione della posizione di una particella di massa $m = 1\ \mu g$ sia pari a $10^{-5}\ cm$, allora l'errore minimo sulla velocita' risulta: $\Delta v = \Delta p/m \geq h/(4\pi m \Delta x) = 2.1 \times 10^{-19}\ m/s$

L'equazione di di Schrödinger

- In meccanica quantistica, uno stato (stazionario) di un sistema e' completamente descritto da una cosiddetta **funzione di stato** o **funzione d'onda** $\mathbf{\Psi\left(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N\right)}$, dipendente dalle coordinate di tutte le particelle costituenti il sistema

- In generale, per un sistema quantistico possono esserci diversi stati accessibili, ciascuno descritto da una appropriata funzione di stato. Tutte le possibili funzioni di stato di un sistema sono ricavate come soluzioni di un'equazione differenziale universalmente valida, detta **equazione d'onda** o **equazione di Schrödinger**. Questa equazione, oltre che dalle coordinate spaziali di tutte le particelle costituenti il sistema, dipende dall'energia totale del sistema stesso e dalle interazioni reciproche fra le particelle

- Per il caso piu' semplice di un sistema costituito da una sola particella di massa m in moto unidimensionale lungo x, l'equazione d'onda e':

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi\left(x\right)}{dx^2} + V(x)\Psi\left(x\right) \quad = \quad E\Psi\left(x\right)$$

  dove $V\left(x\right)$ e' l'energia potenziale della particella ed E la sua energia totale. In questo caso semplice, le funzioni d'onda Ψ che descrivono tutti gli stati accessibili al sistema dipendono da una sola variabile (x).

Il significato della funzione d'onda

- L'equazione di Schrödinger ammette generalmente infinite soluzioni (funzioni di stato), ciascuna delle quali descrive uno stato accessibile al sistema. Ad ogni stato del sistema corrisponde una determinata energia totale. Puo' accadere che a diversi stati accessibili di un sistema corrisponda la stessa energia: si dice allora che questi stati sono **degeneri**.

- Una funzione d'onda (cioe' una delle tante possibili soluzioni dell'equazione di Schrödinger per un determinato sistema) contiene la descrizione **completa** del sistema nello stato ad essa corrispondente, nel senso che tutte le caratteristiche fisiche del sistema in quello stato sono da essa ricavabili mediante opportune manipolazioni matematiche.

- Un'importante proprieta' delle funzioni di stato riguarda la localizzazione delle particelle di un sistema. Per il caso piu' semplice di un sistema costituito da una sola particella, il quadrato del modulo della funzione d'onda corrispondente ad uno stato permesso, $|\Psi(x, y, z)|^2$, e' direttamente collegato alla **probabilita'** che la particella si trovi in un certo punto dello spazio. Piu' in particolare, la quantita' $|\Psi(x, y, z)|^2 dV$ fornisce la probabilita' che la particella si trovi nel volume infinitesimo dV centrato nel punto di coordinate (x, y, z)

Gli atomi monoelettronici

- L'atomo di idrogeno e' il piu' semplice sistema atomico possibile, essendo costituito da due sole particelle cariche (un protone ed un elettrone) che interagiscono elettrostaticamente; lo stesso grado di complessita' e' mostrato da qualsiasi sistema atomico monoelettronico (sistema "idrogenoide"), come ad esempio lo ione He^+

- L'equazione d'onda per un sistema idrogenoide puo' essere risolta esattamente: cioe', e' possibile ottenere la forma analitica esatta di tutte le funzioni di stato del sistema insieme allo spettro di tutti i possibili valori di energia.

- Per quanto riguarda questi ultimi, si trova che essi sono dati dalla espressione seguente:

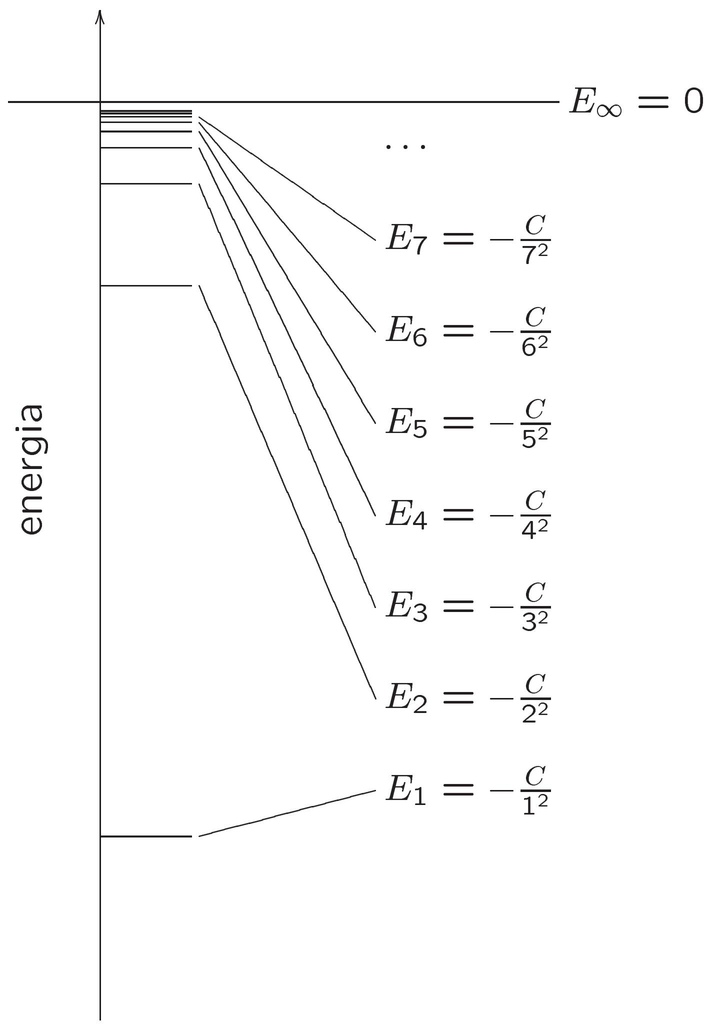
$$E_n = -\frac{C}{n^2}$$

  dove n e' un numero intero che puo' assumere tutti i possibili valori positivi: $1, 2, 3 \ldots$ e C e' un termine costante che contiene le masse e le cariche elettriche del nucleo e dell'elettrone. n viene detto **numero quantico principale**.

- L'espressione su scritta mostra che l'energia di un sistema monoelettronico e' quantizzata: cio' e' una conseguenza del fatto che il numero quantico principale puo' assumere solo valori interi.

- Tutti i possibili valori di energia del sistema monoelettronico sono negativi e tendono a zero quando n tende ad infinito. Lo stato di minima energia, cioe' lo **stato fondamentale**, si ottiene per $n = 1$; se l'atomo idrogenoide acquista energia, puo' passare ad un cosiddetto **stato eccitato**, caratterizzato da $n > 1$

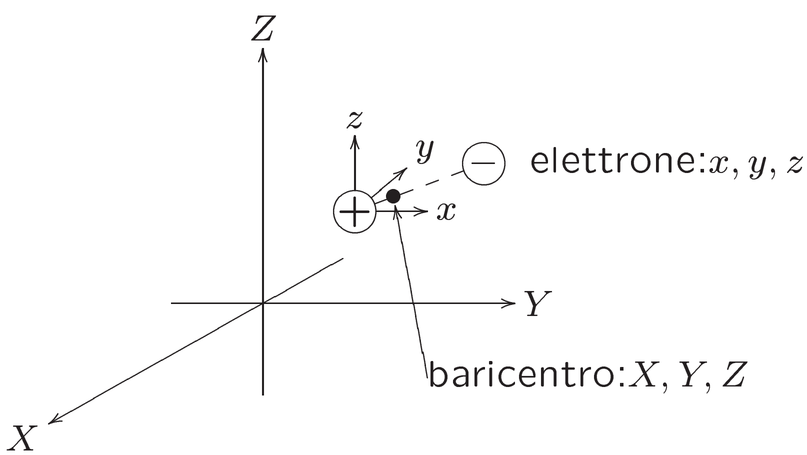
- E' importante realizzare che ad un certo istante di tempo un atomo di idrogeno si trova in uno solo degli stati permessi, descritto da una corrispondente funzione di stato e avente energia corrispondente ad un certo valore di n: se il sistema perde o acquista energia, puo' compiere una **transizione** ad un diverso stato, descritto da una diversa funzione di stato e avente energia diversa (ma sempre limitata ad uno dei possibili valori discreti dati dall'espressione vista prima)



Le funzioni di stato dell'atomo di idrogeno.

- Le funzioni di stato soluzioni dell'equazione d'onda per un atomo idrogenoide sono funzioni di 6 variabili (3 coordinate per il nucleo e 3 coordinate per l'elettrone); tuttavia, e' possibile scrivere ciascuna di esse come prodotto di due funzioni di 3 variabili, una dipendente dalle sole coordinate (X, Y, Z) del baricentro del sistema e una dipendente dalle sole coordinate (x, y, z) dell'elettrone **rispetto** al nucleo:

$$\Psi = \psi_B(X, Y, Z)\,\psi_e(x, y, z)$$



- Le funzioni $\psi_e(x, y, z)$ dipendenti dalle coordinate relative dell'elettrone rispetto al nucleo sono chiamate **orbitali** e costituiscono la parte piu' importante della funzione d'onda: esse descrivono gli stati accessibili all'elettrone di un atomo idrogenoide.

- Si trova che gli orbitali di un sistema monoelettronico dipendono dal numero quantico principale (cioe' quel numero intero che determina i possibili valori dell'energia) e da altri due numeri quantici:
  - l, numero quantico del momento angolare. Esso determina i valori permessi del momento angolare dell'elettrone e quindi, intuitivamente, determina la "forma" della regione di spazio accessibile all'elettrone. I possibili valori di l sono limitati da n. In particolare deve essere $0 \leq l < n$. Quindi, ad esempio, se $n = 3$, allora $l = 0, 1, 2$. I possibili valori di l vengono comunenemente indicati con lettere: $0 \equiv s$, $1 \equiv p$, $2 \equiv d$, $3 \equiv f$.
  - m_l: numero quantico magnetico. E' in relazione con il campo magnetico associato al moto angolare dell'elettrone (che, essendo carico, e' assimilabile ad una corrente elettrica). Dipendendo dal moto angolare, m_l dipende da l. In particolare: $-l \leq m_l \leq l$. Cioe', ad esempio, se $l = 2$, allora $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Le funzioni d'onda aventi gli stessi valori di n ed l, ma diversi valori di m_l differiscono solamente per la loro orientazione nello spazio.

- Ciascun orbitale di un atomo idrogenoide e' individuato univocamente dai tre numeri quantici n, l ed m_l.

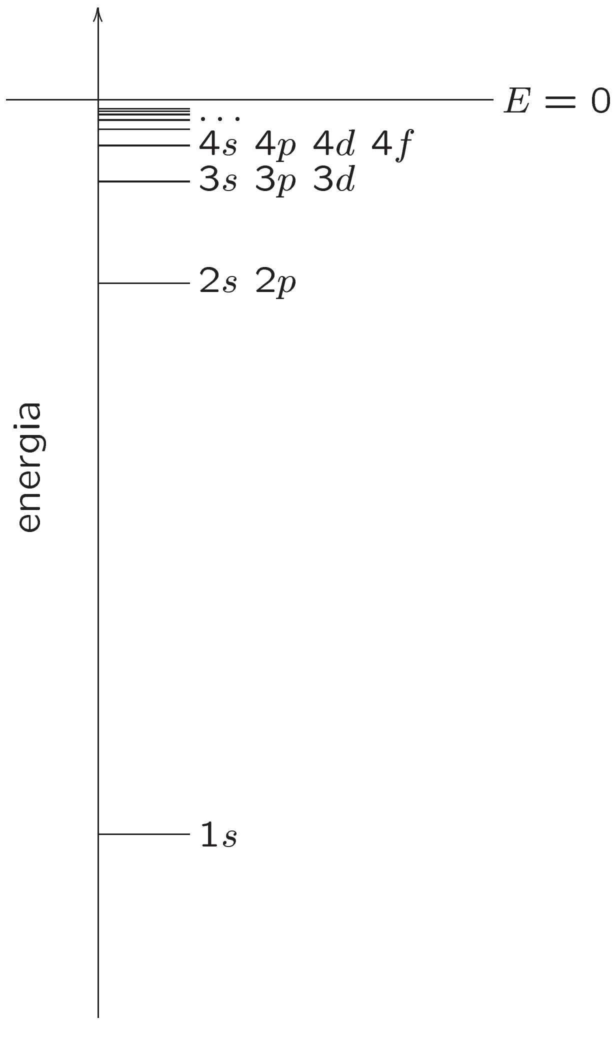
n	l	m_l	totale orbitali: n^2
1	0	0	1
2	0	0	
	1	$-1, 0, 1$	4
3	0	0	
	1	$-1, 0, 1$	
	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	9
4	0	0	
	1	$-1, 0, 1$	
	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	
	3	$-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	16
...	...	...	...

- Gli orbitali corrispondenti alle varie terne di numeri quantici vengono generalmente indicati specificando n ed l, e utilizzando la simbologia alfabetica per l secondo lo schema seguente:

simbologia	funzione/i d'onda
$1s$	$\psi_{1,0,0}$
$2s$	$\psi_{2,0,0}$
$2p$	$\psi_{2,1,-1}$ $\psi_{2,1,0}$ $\psi_{2,1,1}$
$3s$	$\psi_{3,0,0}$
$3p$	$\psi_{3,1,-1}$ $\psi_{3,1,0}$ $\psi_{3,1,1}$
$3d$	$\psi_{3,2,-2}$ $\psi_{3,2,-1}$ $\psi_{3,2,0}$ $\psi_{3,2,1}$ $\psi_{3,2,2}$
$4s$	$\psi_{4,0,0}$
$4p$	$\psi_{4,1,-1}$ $\psi_{4,1,0}$ $\psi_{4,1,1}$
$4d$	$\psi_{4,2,-2}$ $\psi_{4,2,-1}$ $\psi_{4,2,0}$ $\psi_{4,2,1}$ $\psi_{4,2,2}$
$4f$	$\psi_{4,3,-3}$ $\psi_{4,3,-2}$ $\psi_{4,3,-1}$ $\psi_{4,3,0}$ $\psi_{4,3,1}$ $\psi_{4,3,2}$ $\psi_{4,3,3}$
...	...

  Siccome il numero quantico magnetico m_l non viene specificato, ne segue che per ogni $n \geq 2$ ci sono 3 orbitali di tipo np (in corrispondenza ai 3 possibili valori di m_l), per ogni $n \geq 3$ ci sono 5 orbitali di tipo nd (in corrispondenza ai 5 possibili valori di m_l), per ogni $n \geq 4$ ci sono 7 orbitali di tipo nf (in corrispondenza ai 7 possibili valori di m_l) e cosi' via.

- Abbiamo visto che per un sistema monoelettronico l'energia dei vari stati permessi dipende solamente dal numero quantico principale. Ne segue che tutti gli orbitali con lo stesso valore di n sono degeneri, cioe' descrivono stati che pur essendo diversi fra loro, hanno la medesima energia.



La rappresentazione degli orbitali.

- Un'orbitale e' una funzione di tre variabili (le coordinate spaziali x, y, z dell'elettrone rispetto al nucleo): cio' rende impossibile la sua rappresentazione grafica completa (servirebbe uno spazio a quattro dimensioni). Esistono diversi modi di rappresentare un orbitale mettendo in evidenza una sua caratteristica di interesse.

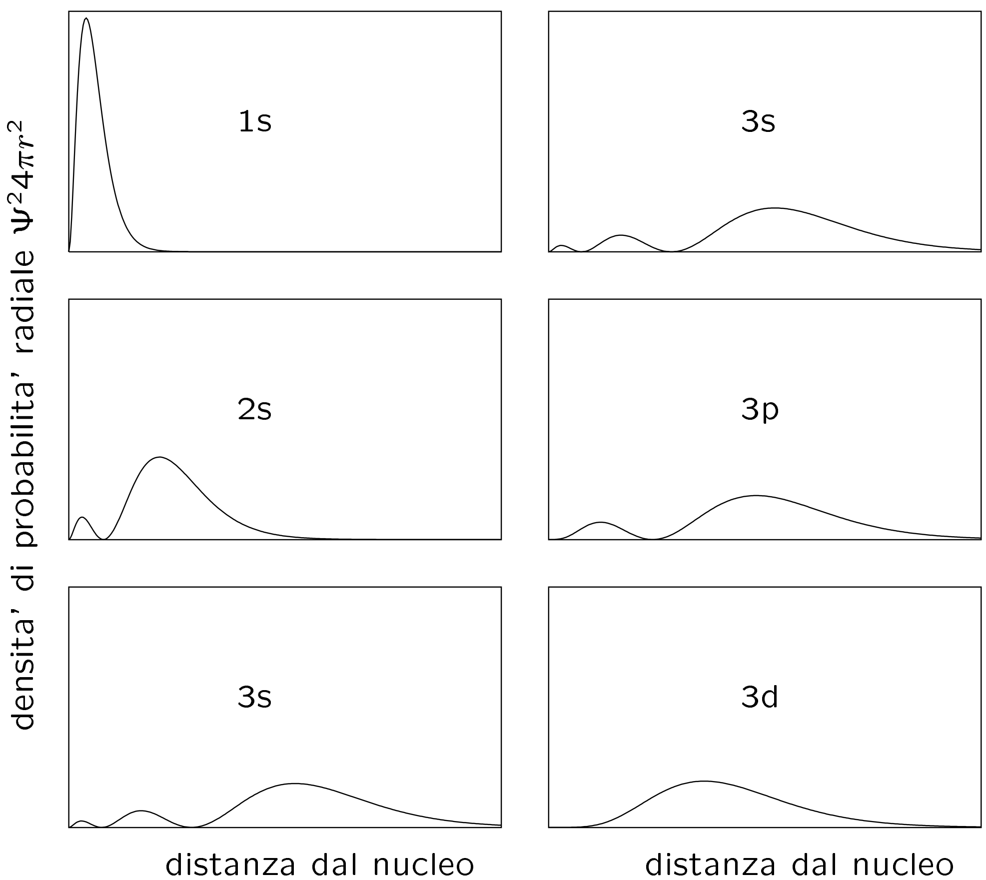
- Un'utile rappresentazione e' quella di riportare in un grafico bidimensionale la cosiddetta **densita' di probabilita' radiale**. Questa non e' altro che la probabilita' di trovare l'elettrone in un guscio sferico di raggio r e spessore infinitesimo dr centrato sul nucleo e si deriva dal quadrato del modulo dell'orbitale. Dall'analisi degli andamenti che si ottengono per i vari orbitali $1s$, $2s$, etc si deducono le seguenti conclusioni:

  – La densita' di probabilita' radiale mostra uno o piu' picchi (il numero dei picchi e' pari a $(n-l)$) e decade asintoticamente a zero (quindi, la probabilita' di trovare l'elettrone a *qualsiasi* distanza dal nucleo non e' mai esattamente nulla!)

  – Per uno stesso valore di l, il picco principale della densita' di probabilita' radiale si sposta a distanza maggiore dal nucleo all'aumentare di n: in pratica, cio' significa che all'aumentare di n (cioe' dell'energia), l'elettrone si trova mediamente piu' lontano dal nucleo.

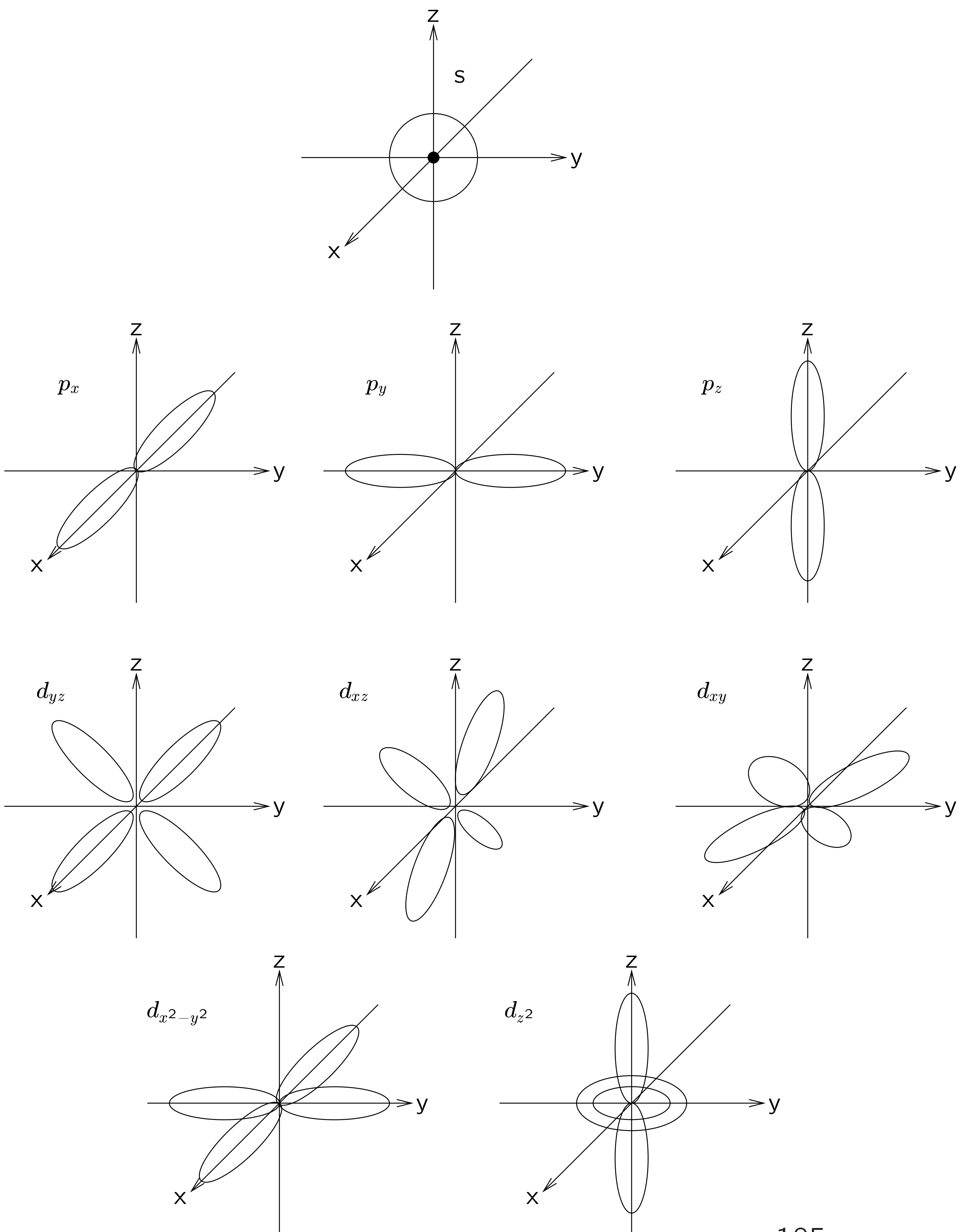
  – Per uno stesso valore di n, il picco principale della densita' di probabilita' radiale rimane approssimativamente alla stessa distanza dal nucleo per diversi valori di l: quindi la distanza media dell'elettrone dal nucleo non dipende da l

  – Tuttavia, per uno stesso valore di n, in dipendenza da l vi possono essere dei picchi secondari di densita' di probabilita' radiale: la distanza dal nucleo di tali picchi secondari cresce con l. Cio' viene interpretato come una diversa capacita' di penetrazione degli elettroni verso il nucleo: in particolare, gli elettroni s hanno una capacita' penetrativa maggiore di quella degli elettroni p, che a loro volta possono avvicinarsi al nucleo piu' efficacemente degli elettroni d e cosi' via.


densita' di probabilita' radiale $\Psi^2 4\pi r^2$
1s
3s
2s
3p
3s
3d
distanza dal nucleo
distanza dal nucleo

- Un'altro utile modo di rappresentare gli orbitali e' quello di tracciare le cosiddette **superfici di contorno**. Per una data funzione orbitale, la superficie di contorno e' quella superficie in cui il valore della funzione e' costante e tale che la probabilita' di trovare l'elettrone al suo interno e' pari ad un valore prefissato (ad esempio 90%) (ricordate che la probabilita' di trovare l'elettrone in un volume infinitesimo centrato nel punto di coordinate (x, y, z) e' data da $|\psi(x, y, z)|^2 dV$; quindi, se indichiamo con V il volume della superficie di contorno, si richiede $\int_V |\psi(x, y, z)|^2 dV = 0.9$). Si ottiene in tal modo una rappresentazione "pittorica" della forma dell'orbitale.
  - Tutti gli orbitali di tipo s sono di forma sferica
  - Tutti gli orbitali di tipo p sono bilobati; per ogni valore di $n \geq 2$, ci sono tre orbitali p, corrispondenti ai tre valori del numero quantico magnetico $m_l = -1\ 0\ 1$: questi tre orbitali p hanno tutti la stessa forma (perche' hanno lo stesso valore del numero quantico angolare l), ma differiscono per l'orientazione, essendo diretti ciascuno lungo uno degli assi cartesiani. Per questo vengono indicati rispettivamente con p_x, p_y e p_z
  - Per ogni valore di $n \geq 3$ ci sono cinque orbitali di tipo d, corrispondenti ai possibili valori del numero quantico magnetico $m_l = -2\ -1\ 0\ 1\ 2$. I cinque orbitali d sono denominati come segue:

d_{xy}	quattro lobi lungo le bisettrici del piano xy
d_{xz}	quattro lobi lungo le bisettrici del piano xz
d_{yz}	quattro lobi lungo le bisettrici del piano yz
$d_{x^2-y^2}$	quattro lobi lungo gli assi x e y
d_{z^2}	due lobi lungo l'asse z e una "ciambella" nel piano xy


z
s
y
x
p_x
p_y
p_z
d_{yz}
d_{xz}
d_{xy}
$d_{x^2-y^2}$
d_{z^2}

Atomi polielettronici

- Il trattamento quantomeccanico degli atomi a piu' elettroni e' reso estremamente complicato dal fatto che, oltre all'interazione di ciascun elettrone con il nucleo, bisogna tenere conto delle mutue interazioni repulsive tra gli elettroni. Cio' fa si' che il problema **NON** possa essere risolto esattamente, ma solo in modo approssimato.

- Le soluzioni dell'equazione d'onda per un atomo polielettronico costituito da un nucleo ed N elettroni sono delle funzioni di $3\,(N+1)$ variabili. Un'approssimazione molto usata per trovare una soluzione a questo complicato problema e' la cosiddetta **approssimazione orbitalica**, in cui il nucleo viene considerato immobile (cosi' la funzione di stato del sistema non dipende dalle sue coordinate) e la funzione d'onda viene scritta come una combinazione di orbitali monoelettronici molto simili a quelli che abbiamo visto per un sistema idrogenoide:

$$\Psi\,(x_1, y_1, z_1 \cdots x_N, y_N, z_N) = F\,[\psi_1\,(x_1, y_1, z_1)\,, \psi_2\,(x_2, y_2, z_2)\,, \cdots, \psi_N\,(x_N, y_N, z_N)]$$

- Deve essere ben chiaro che questa e' solo un'approssimazione alla vera funzione d'onda: quest'ultima, infatti, non e' affatto separabile in contributi attribuibili ai singoli elettroni.

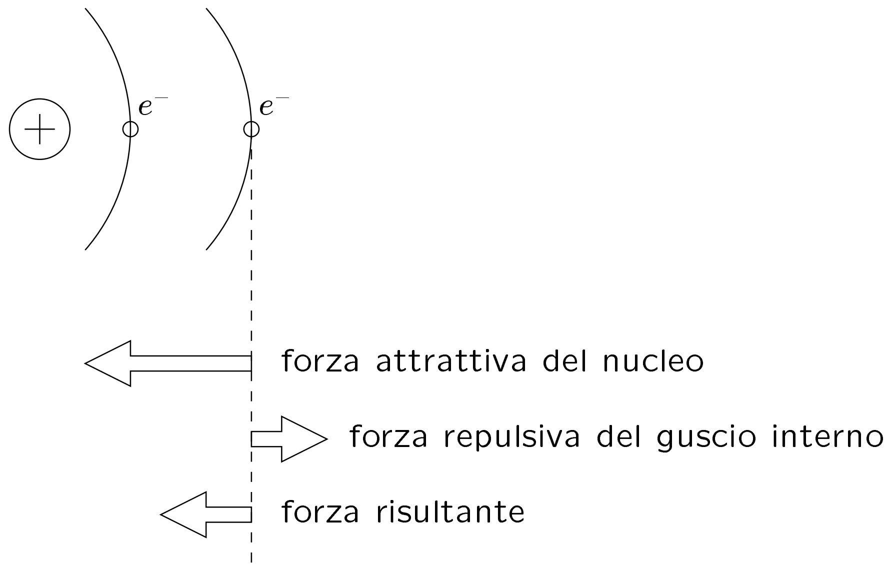
- La funzione d'onda ottenuta con l'approssimazione orbitalica consente di stabilire la cosiddetta **configurazione elettronica** di un atomo. Questa consiste nella specifica, per ogni elettrone, dell'orbitale che ne descrive lo stato. Si usa anche dire che la configurazione elettronica di un atomo e' l'elenco "di tutti gli orbitali occupati" dagli elettroni di quell'atomo, anche se il concetto di orbitale "non occupato" (o orbitale "vuoto") e' sostanzialmente privo di significato: un orbitale e' una funzione matematica che descrive lo stato di un elettrone e quindi la sua "esistenza" e' subordinata alla presenza di un elettrone descrivibile da essa.

- Gli orbitali monoelettronici che si ricavano dall'approssimazione orbitalica sono molto simili a quelli visti per i sistemi ad un solo elettrone e dipendono dagli stessi numeri quantici n, l ed m_l che abbiamo visto per i sistemi a un solo elettrone.

- Tuttavia, diversamente dagli atomi idrogenoidi, l'energia degli orbitali non dipende solo dal numero quantico principale n, ma anche dal numero quantico del momento angolare l. Cioe', in un atomo polielettronico, un elettrone descritto da un orbitale 3s ha energia diversa da un elettrone di tipo 3p

- Questa minor degenerazione dei livelli energetici negli atomi polielettronici viene generalmente spiegata con il cosiddetto **effetto schermo**. Nell'atomo idrogenoide si e' visto che la distanza media dell'elettrone dal nucleo cresce con n. Lo stesso vale per gli orbitali che si ottengono con l'approssimazione orbitalica per sistemi polielettronici. Per questo motivo la struttura di un atomo polielettronico viene descritta in termini di **strati** o **gusci** elettronici: gli elettroni caratterizzati da $n = 1$ costituiscono il primo strato piu' interno, quelli con $n = 2$ costituiscono il secondo strato, quelli con $n = 3$ costituiscono il terzo strato e cosi' via, a seconda del numero di elettroni dell'atomo (numero atomico). Lo strato elettronico piu' esterno (caratterizzato dal massimo valore di n per un certo atomo) viene detto **strato di valenza**

- Nell'ambito di questa rappresentazione a strati, un dato guscio elettronico non percepisce solo l'attrazione della carica nucleare, ma anche la **repulsione** dei gusci elettronici piu' interni. In pratica, dal punto di vista del guscio elettronico considerato, e' come se la carica nucleare fosse, per l'appunto, **schermata**; l'effetto schermo fa sì che la carica nucleare effettivamente percepita dal guscio elettronico in questione sia minore di quanto si potrebbe prevedere sulla base del numero atomico: tale carica ridotta viene detta **carica nucleare efficace**

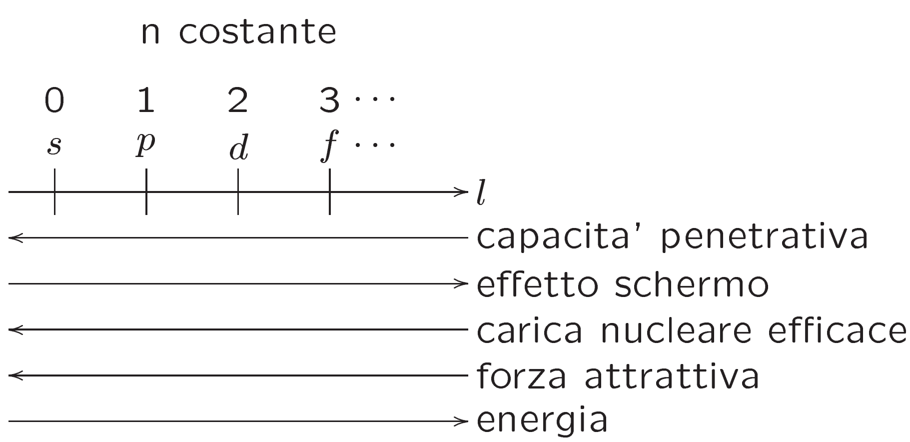

e^-
e^-
forza attrattiva del nucleo
forza repulsiva del guscio interno
forza risultante

- L'energia di un elettrone e' tanto minore (diciamo che l'orbitale che descrive l'elettrone e' tanto piu' stabile) quanto maggiore e' l'attrazione del nucleo su di esso, ovvero quanto maggiore e' la carica nucleare efficace percepita da quell'elettrone.

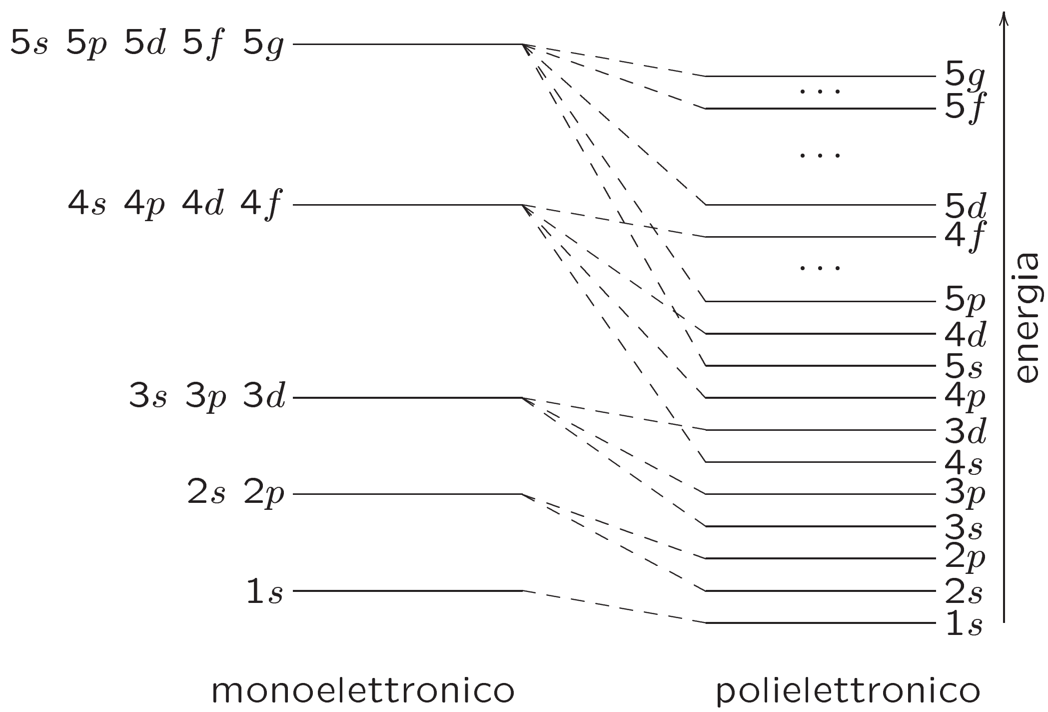
- La carica nucleare efficace varia al variare del numero quantico angolare l. Infatti, si e' visto come la capacita' penetrativa degli elettroni verso il nucleo aumenti al diminuire di l, fissato n. In pratica, quindi, siccome un elettrone descritto da una funzione d'onda di tipo s riesce ad avvicinarsi al nucleo piu' di un elettrone di tipo p avente lo stesso valore di n, l'effetto schermo sull'elettrone s sara' minore di quello sull'elettrone p, ovvero, equivalentemente, la carica nucleare efficace percepita dall'elettrone s sara' maggiore di quella percepita dall'elettrone p.

- Lo stesso ragionamento vale per il confronto tra elettroni p e d (aventi lo stesso valore di n) e cosi' via: ne segue che la carica nucleare efficace percepita dagli elettroni aventi un dato valore di n avra' l'andamento $s > p > d > f > \cdots$

- Da quanto detto, si conclude che l'energia degli elettroni aventi lo stesso valore di n, ma diverso valore di l segue lo stesso andamento:

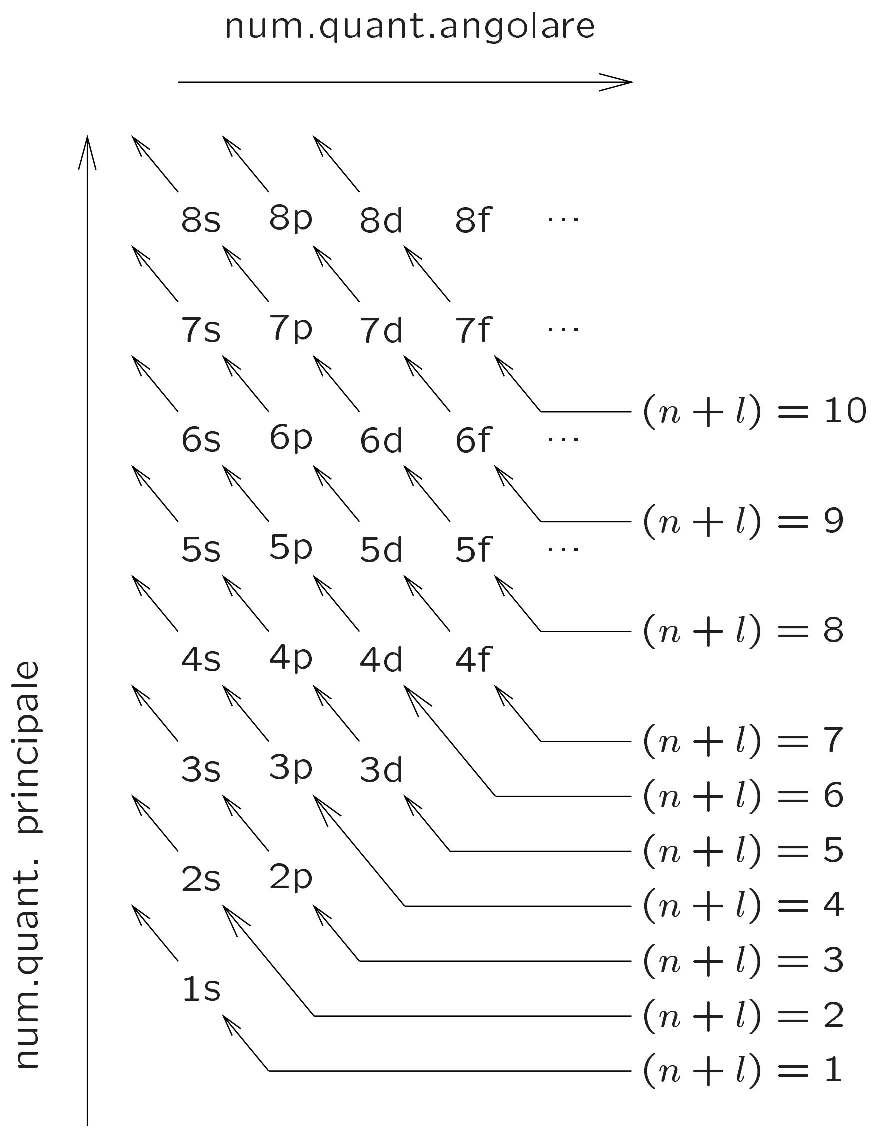


- Nel passare dall'atomo di idrogeno ad un sistema polielettronico l'aumento della carica nucleare provoca un generale abbassamento dell'energia di tutti gli orbitali. Tuttavia, per quanto appena visto, orbitali con lo stesso valore di n ma con diverso valore di l verranno stabilizzati in misura diversa in conseguenza della diversa carica nucleare efficace percepita



- A causa dell'aumento dell'energia degli orbitali all'aumentare di l, orbitali aventi un certo numero quantico principale n ed un elevato valore del numero quantico angolare l possono avere energia maggiore di orbitali aventi numero quantico angolare basso e numero quantico principale $(n + 1)$. E' questo il caso, ad esempio, degli orbitali $3d$ e $4s$: nell'atomo idrogenoide l'energia degli orbitali $4s$ e' maggiore di quella degli orbitali $3d$; negli atomi polielettronici questo ordine viene invertito a causa dell'effetto schermo

- In pratica si trova che, per gli atomi polielettronici, l'ordine dell'energia degli orbitali e' determinata in generale dalla somma $(n+l)$ e, a parita' di tale valore, da n. In altre parole hanno energia minore gli orbitali cui corrisponde un valore minore di $(n+l)$; se due orbitali hanno lo stesso valore di $(n+l)$, avra' energia minore quello dei due che ha il minor valore del numero quantico principale. La sequenza completa delle energie degli orbitali si ricava dal seguente schema:



- Esistono varie eccezioni a questa sequenza

La configurazione elettronica degli atomi nello stato fondamentale

- Come abbiamo visto, l'approssimazione orbitalica consente di descrivere ogni elettrone di un sistema polielettronico con un orbitale del tutto simile a quelli visti per i sistemi monoelettronici.

- Lo stato fondamentale di un atomo e' quello in cui esso ha la minima energia. Si e' visto che l'orbitale avente la minima energia e' l'orbitale $1s$; verrebbe quindi spontaneo di pensare che nella configurazione elettronica dello stato fondamentale di qualsiasi atomo ogni elettrone sia descritto da un orbitale $1s$.

- In realta' cio' non e' possibile e la formalizzazione di questa impossibilita' e' nota come **principio di esclusione di Pauli**.

- Prima di enunciare questo principio, bisogna introdurre il concetto di **spin** dell'elettrone. Lo spin e' una proprieta' esclusivamente quantomeccanica, che puo' essere (anche se solo lontanamente) interpretata classicamente come connessa alla rotazione di un corpo su se stesso attorno a un qualche asse. La rotazione dell'elettrone su se stesso gli conferisce proprieta' magnetiche (cioe' l'elettrone si comporta come un minuscolo magnete). Tali proprieta' non vanno confuse con quelle derivanti dal suo moto angolare attorno al nucleo, a cui e' associato il numero quantico magnetico m_l. Allo spin elettronico e' associato un numero quantico magnetico di spin m_s che puo' assumere solo due valori semiinteri: $+1/2$ e $-1/2$, in corrispondenza ai due possibili versi di rotazione (orario e antiorario). Il valore $m_s = +1/2$ viene spesso indicato con α o $\uparrow$; il valore $m_s = -1/2$ viene indicato con β o $\downarrow$.

- Il principio di esclusione afferma che:

> Un orbitale puo' contenere al massimo due elettroni con spin opposto

- Chiaramente, il principio di esclusione impedisce di descrivere tutti gli elettroni di un atomo con un orbitale di un solo tipo. Ad esempio, l'orbitale $1s$, cioe' la funzione (soluzione dell'equazione d'onda) $\psi_{1,0,0}$, puo' descrivere (o "contenere") al massimo due elettroni, uno con spin α e uno con spin β. Per atomi con piu' di due elettroni, gli elettroni successivi devono per forza "occupare" altri orbitali.

- Tenendo presente il principio di Pauli, la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo puo' essere ricavata assegnando i suoi elettroni ai vari orbitali, a partire da quelli ad energia piu' bassa (principio dell'"Aufbau")

- Il primo elemento della tavola periodica e' l'idrogeno, che ha numero atomico $Z = 1$, cioe' possiede un solo elettrone. Tale elettrone sara' assegnato all'orbitale piu' stabile, cioe' l'orbitale $1s$. La configurazione elettronica dell'idrogeno si indica con $1s^1$ o con una notazione grafica a caselle: $\boxed{\uparrow}$

- L'elemento successivo all'idrogeno e' l'elio, $Z = 2$. Entrambi gli elettroni dell'elio possono essere assegnati all'orbitale $1s$, con spin antiparalleli per rispettare il principio di Pauli. La configurazione elettronica dell'elio e' cosi': $1s^2$. L'elio completa tutte le possibilita' con $n = 1$. I prossimi elettroni ($Li\ Be\ldots$) devono per forza avere $n = 2$ (per il principio di Pauli).

- Il Li ha numero atomico $Z = 3$. Due dei suoi tre elettroni andranno ad occupare l'orbitale $1s$, come gia' visto per l'elio; il terzo elettrone deve necessariamente occupare l'orbitale successivo a piu' bassa energia disponibile. Da quanto gia' visto, tale orbitale e' il $2s$, per cui la configurazione elettronica del Li e': $1s^2\,2s^1$ ovvero $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}$

- La configurazione elettronica dell'elemento successivo (Be), sara' chiaramente $1s^2\,2s^2$, $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}$

- Un elettrone in piu' (B) dovra' ora occupare un altro orbitale (per il principio di Pauli). I livelli energetici disponibili a piu' bassa energia sono ora quelli corrispondenti agli orbitali $2p$. Ci sono tre orbitali $2p$ che hanno la stessa energia, ma differente orientazione $2p_x, 2p_y, 2p_z$ (in corrispondenza ai valori di $m_l = -1, 0, 1$): il quinto elettrone del boro verra' assegnato a uno qualsiasi di essi. La configurazione elettronica del boro sara' percio': $1s^2\,2s^2\,2p^1$, $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}$

- Con il carbonio ci si trova di fronte a due diverse possibilita' per gli ultimi due elettroni (i primi quattro occupano ovviamente gli orbitali $1s$ e $2s$): possiamo accoppiarli (con spin antiparalleli) nello stesso orbitale $2p$, oppure possiamo assegnare ciascuno ad un diverso orbitale $2p$ (ad esempio uno al $2p_x$ ed uno al $2p_y$). In realta' le due scelte non sono equivalenti, nel senso che una produce un'energia maggiore dell'altra. Intuitivamente, l'accoppiamento dei due elettroni nello stesso orbitale comporta un'interazione repulsiva fra di essi, che aumenta l'energia totale del sistema rispetto alla situazione che vede i due elettroni spaiati (cioe' occupanti due orbitali diversi). Questo concetto e' formalizzato dalla cosiddetta **regola di Hund**:

  > La configurazione piu' stabile e' quella caratterizzata dal maggior numero possibile di elettroni spaiati con spin parallelo

  In base a cio', la configurazione elettronica del carbonio sara': $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, dove e' sottinteso che i due elettroni $2p$ occupano orbitali diversi con spin parallelo (cioe', piu' in dettaglio, si potrebbe scrivere $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$). La notazione a caselle e' ancora piu' esplicita: $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$

- Negli elementi dall'azoto al neon, gli elettroni addizionali finiscono di occupare gli orbitali $2p$ (sempre rispettando il principio di Pauli e la regola di Hund). Il neon completa il secondo strato elettronico ($n = 2$) e termina il secondo periodo della tavola periodica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$

- Nel terzo periodo ($Na \ldots Ar$) gli elettroni vanno ad occupare gli orbitali $3s$ e $3p$ in modo analogo a quanto visto per il periodo precedente.

- Nel potassio, la destabilizzazione degli orbitali $3d$ dovuta all'effetto schermo e' tale per cui la loro energia supera quella degli orbitali $4s$: ne segue che la configurazione elettronica del potassio e' $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ e **non** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1$.

- La configurazione elettronica del calcio e', come ci si aspetta da quanto detto per il potassio, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

- Con lo scandio, l'orbitale $4s$ e' stato completato e gli orbitali a piu' bassa energia disponibili sono i cinque orbitali $3d$: questi possono accomodare un totale di 10 elettroni e si ha cosi' la prima serie di metalli di transizione $(Sc \ldots Zn)$. (In realta', la differenza di energia tra i livelli $4s$ e $3d$ e' molto piccola, per cui l'ordine di assegnazione ora descritto puo' essere invertito in qualche caso: ad esempio la configurazione elettronica del cromo e' $\ldots 3d^5\ 4s^1$, e non $\ldots 3d^4\ 4s^2$)

- Dopo il completamento dei livelli $3d$, i sei elettroni successivi vanno ad occupare gli orbitali $4p$, che sono i piu' vicini in energia $(Ga \ldots Kr)$.

- Il periodo successivo inizia con il riempimento del livello $5s$ (Rb), in completa analogia con quanto visto per il periodo precedente. Va notato che dopo il completamento dei livelli $4d$ (Cd), non vengono riempiti gli orbitali $4f$, ma i $5p$. Il motivo di cio' e' sempre l'effetto di schermo che innalza l'energia degli orbitali $4f$ oltre quella dei livelli $5p$, come gia' visto

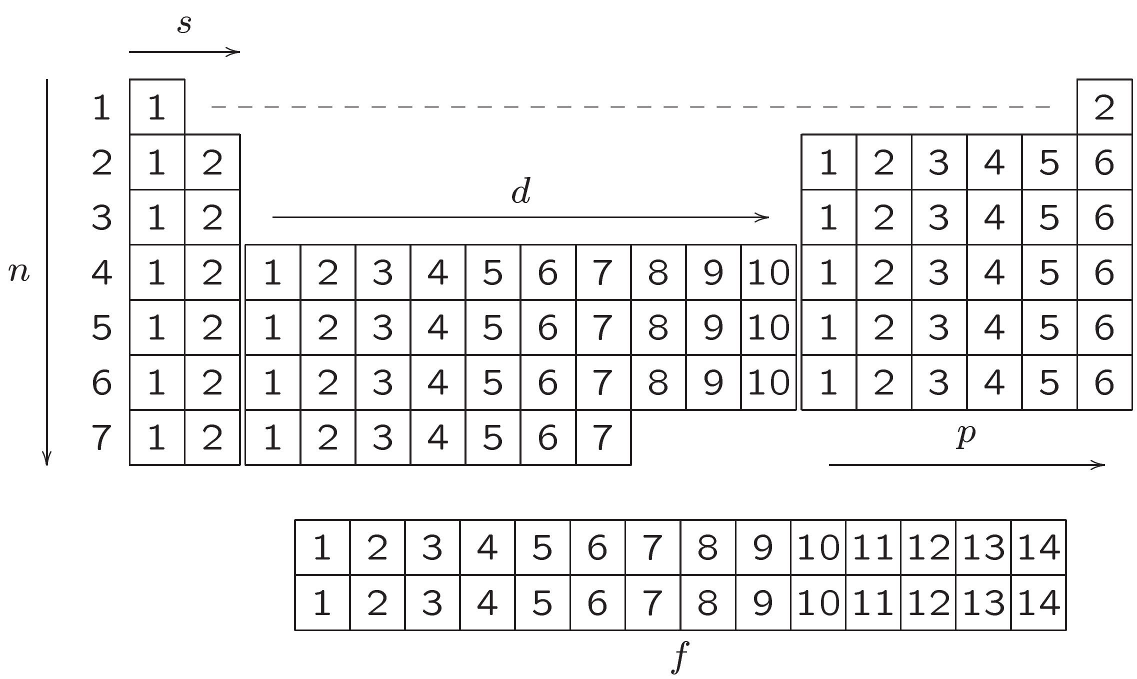
- Nel sesto periodo, lo schema di riempimento degli orbitali rimane quello gia' visto per il quinto fino al lantanio. L'elettrone successivo, pero', va ad occupare uno degli orbitali $4f$ che sono ora i primi disponibili a piu' bassa energia. Si ha cosi' la serie dei lantanidi (in totale 14 elementi: $n = 4, l = 3, m_l = (-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3), m_S = \pm 1/2$), rappresentata separatamente nella tavola periodica $(Ce \ldots Lu)$.

- Dopo il completamento degli orbitali $4f$, il sesto periodo procede come il quinto fino al completamento degli orbitali $6p$ in Rn

- Il settimo periodo $n = 7$ ricalca lo schema di assegnazione del periodo precedente e sul riempimento dei livelli $6d$ termina la lista degli elementi conosciuti.

H	$1s^1$	↑								
He	$1s^2$	↑↓								
Li	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑							
Be	$1s^2 2s^2$	↑↓	↑↓							
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑						
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑	↑					
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
Na	$1s^2 2p^6 3s^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Mg	$1s^2 2p^6 3s^2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Al	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		
Si	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
P	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
S	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Cl	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ar	$1s^2 2p^6 3s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
...	...					...				

- Sulla base di quanto visto, possiamo razionalizzare la tavola periodica nel modo seguente:
  - Lungo un periodo si ha il riempimento di orbitali aventi lo stesso numero quantico principale: $n = 1$ per il primo periodo, $n = 2$ per il secondo periodo, $n = 3$ per il terzo periodo e cosi' via. Quindi lo strato di valenza (cioe' gli elettroni piu' esterni) di un atomo si desume dal periodo a cui l'atomo appartiene
  - Tutti gli atomi di un dato gruppo (colonna) hanno la medesima configurazione degli elettroni di valenza, a parte il numero quantico principale. Ad esempio, tutti gli elementi del gruppo dell'idrogeno hanno una configurazione di valenza del tipo ns^1: $H : 1s^1$ $Li : 2s^1$ $Na : 3s^1 \ldots$
  - Possiamo dividere la tavola periodica in blocchi, a seconda del tipo di orbitali in via di riempimento: i primi due gruppi costituiscono il blocco s (cioe' gli elementi in questi gruppi hanno una configurazione dello strato esterno di tipo ns^1 o ns^2); i gruppi da B a He costituiscono il blocco p (cioe' negli elementi di questi gruppi si va completando il riempimento degli orbitali np); i gruppi da Sc a Zn costituiscono il blocco d e le due serie dei lantanidi e degli attinidi (anche detti "terre rare" nel loro complesso) costituiscono il blocco f.


s
d
p
f
n
1 1 2
2 1 2 1 2 3 4 5 6
3 1 2 1 2 3 4 5 6
4 1 2 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 5 6
5 1 2 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 5 6
6 1 2 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 5 6
7 1 2 1 2 3 4 5 6 7
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Proprieta' periodiche

Molte delle proprieta' chimiche degli elementi variano periodicamente lungo la tavola periodica (che si chiamera' "periodica" per qualche motivo!)

- Raggio atomico.

  La definizione di raggio atomico non e' banale, visto che gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda che si estendono teoricamente all'infinito. Tuttavia, per molecole biatomiche omonucleari gassose (es. $H_2, O_2, N_2 \ldots$) e' possibile determinare sperimentalmente la distanza tra i due nuclei: il raggio atomico viene quindi preso come la meta' di tale distanza; i raggi atomici cosi' determinati possono essere usati per assegnare il raggio atomico ad altri elementi. Ad esempio, e' possibile misurare la distanza internucleare tra carbonio e idrogeno nel metano CH_4: sottraendo da tale valore il raggio atomico dell'idrogeno precedentemente determinato, si ottiene il valore del raggio atomico del carbonio.

  Dall'analisi dell'andamento del raggio atomico in funzione del numero atomico, si puo' vedere che esso diminuisce lungo un periodo e aumenta scendendo in un gruppo. Tale andamento puo' essere razionalizzato sulla base dei concetti finora appresi. Spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo, si aggiungono protoni al nucleo ed elettroni allo strato esterno dell'atomo. I protoni aggiunti determinano un aumento della carica nucleare "nominale", ma i corrispondenti elettroni addizionali non operano un effetto di schermatura cosi' efficace come quello realizzato dagli elettroni degli strati interni (che sono piu' vicini al nucleo): la conseguenza e' che la carica nucleare *efficace* aumenta, provocando una contrazione delle dimensioni atomiche. Scendendo lungo un gruppo, la configurazione elettronica rimane la stessa, a parte un incremento del numero quantico principale n: un incremento di n comporta una maggiore distanza media degli elettroni dal nucleo. Tale maggiore distanza elettroni-nucleo non viene compensata dall'aumento della carica nucleare e il risultato e' una generale espansione del volume atomico.

- Energia di ionizzazione.

  L'energia di ionizzazione e' la variazione di energia per il processo di espulsione di un elettrone da un atomo allo stato gassoso:

  $$\text{(atomo)}_{(g)} = \text{(ione positivo)}_{(g)} + e^-$$

  In generale, la variazione energetica ΔE per un sistema che compie un processo qualsiasi viene calcolata come:

  $$\Delta E \quad = \quad \boxed{\text{energia del sistema nello stato finale}} - \boxed{\text{energia del sistema nello stato iniziale}}$$

  $\Delta E > 0$ significa che lo stato finale ha energia piu' elevata (e' meno stabile) dello stato iniziale e si parla in questo caso di processo energeticamente sfavorito; $\Delta E < 0$ significa che lo stato finale ha energia minore (e' piu' stabile) dello stato iniziale e il processo si definisce energeticamente favorito. Nel caso specifico si ha:

  $$\Delta E \quad = \quad \boxed{\text{energia del sistema: (ione positivo)}_{(g)} + e^-} - \boxed{\text{energia del sistema: (atomo)}_{(g)}}$$

  Si possono definire energie di ionizzazione successive: l'energia di prima ionizzazione (indicata con I_1) si riferisce alla formazione di uno ione monopositivo (cioe' con carica $+1$) a partire dall'atomo neutro, l'energia di seconda ionizzazione (I_2) si riferisce alla formazione di uno ione con carica $+2$ a partire dallo ione con carica $+1$, e cosi' via:

  $$\begin{array}{llcl} I_1: & X_{(g)} & = & X^+_{(g)} + e^- \\ I_2: & X^+_{(g)} & = & X^{+2}_{(g)} + e^- \\ I_3: & X^{+2}_{(g)} & = & X^{+3}_{(g)} + e^- \\ \ldots & & & \end{array}$$

Riportando in grafico l'andamento della prima energia di ionizzazione (I_1) in funzione del numero atomico, si osserva un aumento all'interno di ciascun periodo e una diminuzione lungo ciascun gruppo. La razionalizzazione dell'aumento lungo un periodo si basa sempre sull'aumento della carica nucleare efficace, che lega piu' fortemente gli elettroni aggiunti, richiedendo maggiore energia per l'espulsione di uno di essi. Scendendo lungo un gruppo, invece, l'elettrone espulso e' descritto da un numero quantico principale sempre maggiore: cio' significa che si trova via via piu' lontano dal nucleo e risente dell'effetto di schermatura da parte dei gusci piu' interni; questi due effetti sovracompensano l'aumento della carica nucleare col risultato che l'elettrone e' meno fortemente legato al nucleo.

E' interessante analizzare le energie di ionizzazione successive per uno stesso elemento. Cio' che si osserva e' un generale aumento nell'ordine $I_1 < I_2 < I_3 \ldots$. Cio' e' facilmente giustificabile, se si pensa che gli elettroni successivi vengono espulsi da uno ione con carica positiva via via maggiore. Si osserva inoltre un cospicuo incremento dell'energia di ionizzazione quando si passa dalla ionizzazione di un elettrone del guscio di valenza a quella di un elettrone interno. Ad esempio, per il magnesio ($1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2$) si ha $I_1 = 735\ kJ/mol$, $I_2 = 1445\ kJ/mol$, $I_3 = 7730\ kJ/mol$. L'espulsione dei due elettroni di valenza ($n = 3$), richiede molta meno energia rispetto a quella necessaria per l'espulsione dell'elettrone interno $2p$, che, essendo caratterizzato da $n = 2$ e' molto piu' vicino al nucleo e quindi e' da esso piu' fortemente legato. Questo spiega, ad esempio, perche' i metalli alcalini formino solo ioni con carica $+1$ e quelli alcalino terrosi formino solo ioni con carica $+2$ (cationi con carica maggiore implicherebbero la perdita di elettroni interni).

Sulla base di quanto detto, segue che gli elementi con energie di ionizzazione piu' basse (cioe' che possono essere facilmente ionizzati) sono i metalli (che stanno nella parte sinistra della tavola periodica); i non metalli (parte destra della tavola periodica) formano ioni positivi allo stato gassoso piu' difficilmente.

- Affinita' elettronica.

  L'affinita' elettronica e' definita come la variazione di energia, cambiata di segno, che si ha quando un atomo neutro allo stato gassoso acquista un elettrone diventando ione negativo:

$$\text{(atomo)}_{(g)} + e^- = \text{(ione negativo)}_{(g)}$$

$$\Delta E = \boxed{\text{energia del sistema: (ione negativo)}_{(g)}} - \boxed{\text{energia del sistema: (atomo)}_{(g)} + e^-}$$

$$\text{affinita' elettronica} = -\Delta E$$

  Con questa definizione, un grande valore di affinita' elettronica significa un valore molto negativo di ΔE, cioe' l'energia dello ione negativo e' molto piu' bassa di quella del sistema costituito dall'atomo neutro e dall'elettrone separati: quindi, un alto valore di affinita' elettronica significa che il processo di formazione dello ione negativo (acquisto di un elettrone) e' energeticamente favorito. Viceversa, un basso valore di affinita' elettronica significa che l'elemento ha scarsa tendenza ad acquistare un elettrone addizionale.

  In linea di massima, l'affinita' elettronica aumenta (cioe' l'acquisto di un elettrone e' sempre piu' energeticamente favorito) spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo, a causa dell'aumento della carica nucleare efficace, che lega piu' fortemente l'elettrone addizionale. L'andamento lungo un gruppo e' meno definito, ma ci si aspetterebbe una diminuzione dell'affinita' elettronica (cioe' una tendenza ad acquistare un elettrone in piu' via via minore) col numero atomico, visto che l'elettrone addizionale dovrebbe essere sistemato in un orbitale con numero quantico principale via via crescente.

  Gli elementi con i valori maggiori di affinita' elettronica (cioe' quelli che hanno la maggiore tendenza ad aquistare un elettrone per dare ioni negativi) sono quelli della parte destra della tavola periodica e in particolare gli alogeni.

Il legame chimico

- E' un data di fatto sperimentale che le molecole sono costituite da due o piu' atomi, che possono essere di diversi elementi, **legati** tra loro. Nelle reazioni chimiche, alcuni legami si spezzano mentre altri si formano

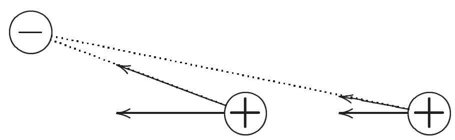
- Il legame chimico e' dunque un argomento di importanza fondamentale

- La formazione di un legame chimico e' dovuta al bilancio delle forze attrattive e repulsive tra elettroni e nuclei che si instaurano quando due atomi si avvicinano: gli elettroni di un atomo respingono quelli dell'altro atomo e lo stesso avviene per i nuclei; tuttavia, il nucleo di un atomo attira gli elettroni dell'altro e viceversa. Il risultato globale puo' essere una diminuzione di energia del sistema costituito dai due atomi uniti assieme rispetto al sistema costituito dai due atomi separati: quando cio' avviene, si ha la formazione di un legame.

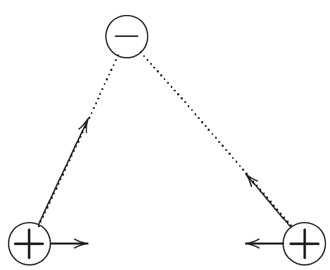
- Il punto fondamentale per la formazione di un legame chimico e' la condivisione di elettroni di valenza fra due atomi: l'aumento di densita' elettronica nella regione di spazio compresa tra due nuclei diminuisce la loro repulsione coulombiana consentendo in tal modo un sistema legato

- Gli elettroni condivisi possono essere distribuiti piu' o meno equamente tra i due atomi e si parla in questo caso di **legame covalente**; puo' accadere che gli elettroni vengano effettivamente trasferiti da un atomo all'altro, con conseguente formazione di ioni: in tal caso si parla di **legame ionico**

La densita' elettronica **NON** localizzata fra due nuclei tende a separarli:



La densita' elettronica localizzata fra due nuclei tende ad avvicinarli:



- Si parla di legame ionico per composti costituiti da ioni: tali ioni sono legati da forze di attrazione elettrostatica e derivano dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinita' elettronica

  Esempio 43
  $$Na + Cl = Na^+ \; Cl^-$$

- Questo spiega come mai la maggior parte dei composti ionici sia formata da cationi metallici (parte sinistra della tavola periodica, bassa energia di ionizzazione) combinati con anioni di non metalli (parte destra della tavola periodica, elevata affinita' elettronica)

- I composti ionici allo stato solido formano un reticolo cristallino ordinato tridimensionale in cui ogni catione risente dell'attrazione elettrostatica di diversi anioni, e viceversa

  Esempio 44 *La struttura di $NaCl$ e' costituita dalla compenetrazione di due sub-reticoli a facce centrate di ioni Na^+ e Cl^-.*

- Una misura diretta della forza di un legame ionico e' l'energia di dissociazione di una coppia di ioni allo stato gassoso, definita come variazione di energia per il processo:
  $$\Delta E: \quad MX_{(g)} = M^+_{(g)} + X^-_{(g)}$$
  La forza del legame ionico tra M^+ ed X^- e' tanto maggiore quanto maggiore e' il valore (determinabile sperimentalmente) di ΔE.

- Una previsione qualitativa di ΔE puo' essere fatta tenendo presente l'espressione della forza di Coulomb:
  $$F \propto \frac{(q_+)(q_-)}{d^2}$$
  C'e' da aspettarsi che il legame ionico sia piu' forte (e quindi che ΔE sia maggiore) per composti formati da piccoli ioni di carica elevata. Ad esempio: $\Delta E_{LiCl} > \Delta E_{NaCl} > \Delta E_{KCl}$ e $\Delta E_{MgO} \gg \Delta E_{NaCl}$.

Una descrizione semplicistica, ma efficiente del legame covalente: la teoria di Lewis.

- Si e' sviluppata prima dell'affermazione della quantomeccanica: e' molto limitata, ma ha il pregio di spiegare in modo estremamente semplice il legame in un gran numero di molecole semplici costituite da elementi dei blocchi s e p

- I punti fondamentali della teoria:

  – L'inerzia chimica dei gas nobili (ampiamente verificata sperimentalmente) suggerisce che questi elementi si trovino in una situazione elettronica particolarmente stabile e gli atomi degli altri elementi si combinano tra loro condividendo **coppie di elettroni** per raggiungere lo stesso tipo di stabilita'

  – Tutti i gas nobili, tranne l'elio, hanno una configurazione elettronica con otto elettroni nello strato di valenza: gli atomi degli altri elementi tendono a condividere coppie elettroniche in modo da raggiungere la stessa configurazione del gas nobile piu' vicino (configurazione ad **ottetto**, tranne He, che ha una configurazione stabile a due elettroni, guscio $1s$ completo)

  – Dato che gli elettroni di valenza di un atomo sono quelli meno fortemente legati, e' naturale che solo tali elettroni vengano coinvolti nella formazione dei legami, mentre gli elettroni piu' interni non risentono dell'avvicinamento di altri atomi

- **Esempio 45** F_2, Cl_2, Br_2, H_2

- Secondo la teoria di Lewis, ogni atomo impiega i suoi elettroni di valenza per formare legami con altri atomi e raggiungere cosi' una configurazione stabile: non tutti gli elettroni di valenza debbono essere necessariamente impiegati in questo processo. Le coppie di elettroni impegnate nella formazione di legami vengono dette "coppie di legame", mentre quelle eventualmente non impegnate sono dette "coppie di non legame" o "coppie solitarie" (inglese: "lone pairs")

- Quando un legame e' costituito dalla condivisione di una sola coppia di elettroni, si chiama **legame singolo** o **legame** σ. Puo' accadere che due atomi condividano due o tre coppie elettroniche: si parla in questo caso di **legame doppio** o **triplo**, in generale di **legame multiplo**. Un legame multiplo e' sempre costituito da un legame σ e uno o piu' cosiddetti **legami** π.

  Es. O_2, N_2

- Puo' accadere che la coppia di elettroni necessaria per la formazione del legame tra due atomi venga fornita da uno solo di essi: si parla in questo caso di **legame coordinato** o **dativo**.

  Es. La formazione dello ione ammonio

- La teoria di Lewis e' estremamente semplice e si possono trovare numerosissime eccezioni alla sua regola dell'ottetto:
  - L'elio ha la stessa inerzia chimica degli altri gas rari, ma la sua configurazione elettronica di valenza ha solo due elettroni: $1s^2$. Cio' fa si' che l'idrogeno richieda solo due elettroni (come l'elio) per raggiungere una situazione di stabilita'
  - In alcuni casi non e' semplicemente possibile ottenere otto elettroni attorno ad un atomo (es. BH_3)
  - Alcuni atomi (appartenenti a un periodo ≥ 3) possono essere circondati da piu' di otto elettroni. Tale situazione viene detta "valenza espansa" e si giustifica col fatto che gli elementi con numero quantico principale $n \geq 3$ dispongono di orbitali d ad energia accessibile in cui poter sistemare eventuali coppie elettroniche addizionali
  - Alcuni composti hanno un numero dispari di elettroni di valenza e questo rende impossibile il rispetto della regola dell'ottetto (es. NO, NO_2, ClO_2)

- Formule di risonanza.

  A volte e' possibile scrivere piu' formule di Lewis per un composto (es. O_3). In questo caso la struttura "reale" del composto viene descritta da una "media" ottenuta fra tutte le formule valide che si possono scrivere per esso. Le formule "componenti" si dicono **formule di risonanza** e la struttura "reale" del composto si dice "ibrido di risonanza".

  Es. CO_3^-, NO_2^-, NO_3^-

  Puo' accadere che non tutte le formule di risonanza che si possono scrivere per un composto abbiano la medesima energia. In questo caso, il contributo di ciascuna all'ibrido risultante e' inversamente proporzionale all'energia: cioe' le formule limite a piu' bassa energia contribuiscono maggiormente alla struttura reale

La scrittura delle formule di Lewis puo' essere "automatizzata" con la seguente procedura:

1. Per prevedere la disposizione degli atomi:
   (a) H e' sempre *terminale* ed e' legato a un solo altro atomo
   (b) l'atomo centrale di una molecola o di uno ione e' sempre quello a piu' bassa affinita' elettronica

2. Calcolare il numero totale di elettroni di valenza, sommando gli elettroni di valenza di tutti gli atomi costituenti la molecola; nel caso di ioni, il calcolo deve tenere conto della carica netta

3. Cominciare ad utilizzare le coppie di elettroni di valenza per connettere con un legame σ ciascun atomo terminale con l'atomo centrale

4. Continuare a disporre le coppie di elettroni ancora disponibili intorno ad ogni atomo terminale (eccetto che ad H) in numero tale da soddisfare la regola dell'ottetto

5. Se dopo l'operazione del punto precedente rimangono ancora elettroni disponibili, disporli attorno all'atomo centrale, tenendo presente che se questo appartiene al terzo periodo o maggiore, puo' essere circondato da piu' di 4 coppie elettroniche (valenza espansa)

6. Se a questo punto l'atomo centrale non risulta circondato da almeno 4 coppie elettroniche, trasformare uno o piu' doppietti isolati degli atomi terminali in corrispondenti coppie di legame π. A questo proposito va osservato quanto segue:
   (a) generalmente, legami π vengono formati da elementi dell'insieme $\{C,N,P,O,S\}$
   (b) quando per la formazione dei legami π esistono piu' possibilita' fra loro equivalenti, la molecola deve essere descritta da tutte le corrispondenti forme di risonanza

L'ordine di legame

Si definisce ordine di legame fra due atomi il numero di coppie elettroniche condivise.

Esempio 46

H_2	1	$H-H$
O_2	2	$O=O$
N_2	3	$N\equiv N$

Quando una molecola e' descritta da piu' formule di risonanza, puo' accadere che l'ordine di legame sia non intero (es. O_3, CO_3^-).

L'ordine di legame e' una proprieta' molto importante perche' consente di fare delle previsioni sulla lunghezza e l'energia dei legami.

- La lunghezza di un legame dipende prima di tutto dalle dimensioni atomiche; tuttavia, a parita' di dimensioni atomiche, la lunghezza di un legame e' funzione dell'ordine di legame: in particolare, come si puo' facilmente intuire, la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame (es. legami $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$)

- L'energia di legame e' l'energia richiesta per spezzarlo.

  Es:

  $$\Delta E: \quad H_3C-CH_{3(g)} = H_3C_{(g)} + CH_{3(g)}$$

  E' intuitivo pensare che l'energia di un legame e' tanto maggiore quanto maggiore e' il numero di coppie elettroniche condivise. Ne segue che l'energia di legame cresce al crescere dell'ordine di legame.

Polarita' dei legami

- Si e' visto che atomi diversi possiedono diversi valori dell'energia di ionizzazione (facilita' a perdere elettroni) e dell'affinita' elettronica (facilita' ad acquistare elettroni).

- Da quanto sopra non dovrebbe stupire che se due atomi diversi si legano con un legame chimico, gli elettroni di legame possono non essere condivisi equamente fra i due atomi, ma la densita' elettronica puo' risultare concentrata maggiormente verso uno di essi.

- Cio' provoca la formazione di un eccesso di carica negativa sull'atomo verso cui la densita' elettronica e' maggiormente sbilanciata, e un eccesso di carica positiva sull'altro atomo: ${}^{+\delta}M$ —— $X^{-\delta}$.

- Ci si riferisce ad un legame di questo tipo come ad un legame **polare**, perche' esso contiene un polo di carica positiva e uno di carica negativa.

- La polarita' di un legame e' espressa dal **momento di dipolo** ad esso associabile. Date due cariche di segno opposto e di modulo pari a q, il momento di dipolo ad esse associato e' un vettore diretto dalla carica negativa verso quella positiva, avente modulo pari a $|q|d$, dove d e' la distanza che separa le due cariche.

- Una molecola contenente uno o piu' legami polari, sara' caratterizzata da un momento di dipolo risultante che si ottiene dalla somma vettoriale (regola del parallelogramma) dei momenti di dipolo di tutti i legami della molecola. Es. CO, H_2O, CO_2, CH_4.

- La tendenza di un atomo ad attrarre gli elettroni di legame verso di se' e' espressa quantitativamente dall'**elettronegativita'** (simbolo χ): i valori di elettronegativita' di tutti gli elementi sono tabulati e, come ci si puo' aspettare, il loro andamento e' ricavabile da quello dell'energia di ionizzazione e dell'affinita' elettronica. L'elettronegativita' cresce da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce dall'alto in basso lungo un gruppo. L'elemento piu' elettronegativo e' il fluoro, quello meno elettronegativo e' il francio.

- Dai valori di elettronegativita' degli elementi si possono fare delle previsioni sulla polarita' dei legami che essi formano: maggiore e' la **differenza** di elettronegativita' fra due atomi, e maggiore sara' il carattere polare del legame che formano.

- Il caso limite di legame polare e' il trasferimento completo della coppia di legame all'atomo piu' elettronegativo, con formazione di due ioni. Il legame ionico e' dunque un caso limite del legame covalente. Per questo motivo, spesso si parla della "percentuale di ionicita'" di un legame covalente, riferendosi in pratica alla sua polarita'.

- Il legame covalente fra due atomi identici (es. O_2, N_2) e' esattamente "bilanciato" (perche' la differenza di elettronegativita' e' nulla): si parla in tal caso di legame covalente puro o apolare. Da sottolineare: e' la **differenza** di elettronegativita' che determina la polarita', non il suo valore assoluto. Ad esempio, il fluoro e' l'elemento piu' elettronegativo (elettronegativita' 3.98), ma il momento di dipolo della molecola F_2 e' nullo (perche' la differenza di elettronegativita' e' nulla)

- Alla luce di cio' che abbiamo visto, possiamo a questo punto ritornare sul concetto di numero di ossidazione: esso e' strettamente connesso all'elettronegativita' e puo' essere definito in modo equivalente a quanto fatto in precedenza come la carica che un dato atomo assumerebbe in un composto se tutti i legami che lo coinvolgono fossero completamente ionici

- Quindi, per valutare il numero di ossidazione di un atomo in dato composto:
  - scrivere la formula di Lewis del composto
  - assegnare ogni coppia di legame all'atomo piu' elettronegativo
  - nel caso di un legame tra due atomi dello stesso tipo la differenza di elettronegativita' e' nulla e quindi la coppia di legame va equamente suddivisa tra i due atomi legati ($1e^-$/atomo)
  - a questo punto il numero di ossidazione di ciascun atomo e' dato dalla differenza tra gli elettroni di valenza dell'atomo isolato e gli elettroni di valenza dell'atomo nel composto
  - se in una molecola sono presenti piu' atomi dello stesso elemento il numero di ossidazione di quell'elemento nel composto e' dato dalla media dei valori ottenuti per ciascun atomo

- **Esempio 47** H_2O, CO_3^{2-}, CH_3COCH_3

- Alla luce della teoria di Lewis e dei valori di elettronegativita' possiamo ora razionalizzare le regole per l'assegnazione del numero di ossidazione viste in precedenza

- L'idrogeno forma sempre e solo un legame singolo. Siccome tutti i non metalli sono piu' elettronegativi dell'idrogeno, ne segue che il suo numero di ossidazione sara' sempre $+1$ quando e' legato a un non metallo. Al contrario, tutti i metalli sono meno elettronegativi dell'idrogeno, che pertanto avra' numero di ossidazione -1 quando e' legato ad un metallo negli idruri

- Per soddisfare la regola dell'ottetto il fluoro forma sempre un legame singolo. Siccome esso e' l'elemento piu' elettronegativo se ne deduce che il suo numero di ossidazione nei composti sara' sempre -1

- Per soddisfare la regola dell'ottetto l'ossigeno tende a formare sempre due legami, come in H_2O. Siccome solo il fluoro e' piu' elettronegativo dell'ossigeno, in un composto l'ossigeno avra' quasi sempre numero di ossidazione -2; ovviamente questa regola non vale se l'ossigeno e' legato al fluoro: il numero di ossidazione dell'ossigeno nel composto OF_2 non puo' che essere $+2$; un'altra eccezione si ha nei perossidi, composti in cui e' presente un legame -O—O-: in questo caso la coppia di legame tra i due atomi di ossigeno va equamente suddivisa e cio' riduce di 1 gli elettroni formalmente acquistati da ciascuno dei due atomi di ossigeno, che avra' pertanto numero di ossidazione -1

- In modo analogo a quanto appena visto si possono razionalizzare tutte le regole viste in precedenza per l'assegnazione del numero di ossidazione

La carica formale

- Il numero di ossidazione risulta inadeguato per poter fare delle previsioni sulla carica degli atomi in una molecola (ad esempio, il numero di ossidazione di Cl in ClO_4^- e' $+7$, ma cio' non significa certo che la carica elettrica localizzata su di esso sia pari a $+7$)

- Una stima piu' ragionevole e' costituita dalla cosiddetta **carica atomica formale**, che viene definita come la carica che un atomo possiede in una molecola se tutti i legami che lo coinvolgono vengono considerati come covalenti puri.

- Quindi, per calcolare la carica formale di ciascun atomo in una data molecola:
  - scrivere la formula di Lewis della molecola
  - per ogni coppia di legame assegnare un elettrone a ciascuno dei due atomi legati
  - a questo punto la carica formale di ciascun atomo e' data dalla differenza tra gli elettroni di valenza dell'atomo isolato e gli elettroni di valenza dell'atomo nella molecola
  - la somma delle cariche formali di tutti gli atomi di una molecola o ione deve essere uguale alla sua carica elettrica

Esempio 48 *Confrontare il numero di ossidazione e la carica atomica formale di Cl in ClO_4^-.*

- Una utile applicazione del concetto di carica atomica formale consiste nella possibilita' di discriminare il contributo di diverse formule di risonanza all'ibrido risultante. In questo ambito, i concetti guida (peraltro abbastanza intuitivi) sono:

  - Le strutture in cui gli atomi hanno il minor valore possibile della carica atomica formale sono piu' stabili (e quindi il loro contributo all'ibrido di risonanza e' maggiore)

  - Una struttura di risonanza sara' tanto piu' stabile quanto piu' le cariche formali negative sono localizzate sugli atomi piu' elettronegativi

- Esempi: CO_2, NCO^-, H_2BF, Cl_2CO

La teoria VSEPR per la previsione della geometria molecolare

- Le formule di Lewis servono per tenere la contabilita' degli elettroni di valenza in semplici molecole, ma non sono in grado di dire assolutamente nulla sulla forma delle molecole, cioe' su come gli atomi costituenti una molecola sono disposti nello spazio.

- Una teoria in grado di prevedere la geometria di semplici molecole e' la cosiddetta teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Anche questa teoria, come il metodo di Lewis, e' estremamente semplice: cio' spiega da un lato la sua popolarita' e utilita', dall'altro i suoi limiti.

- Anche la teoria VSEPR e' applicabile solo a molecole composte da atomi dei blocchi s e p.

- Il concetto di base della teoria VSEPR e' il seguente:

  > In una molecola costituita da un atomo centrale legato ad altri atomi terminali, le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale (sia le coppie di legame che quelle di non legame) tendono a respingersi e quindi si dispongono in modo tale da rendere minima questa repulsione.

- Siccome le coppie di legame corrispondono a degli atomi legati all'atomo centrale, il vincolo della repulsione minima determina la disposizione nello spazio degli atomi costituenti la molecola in esame.

- Definiamo **coppie strutturali** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale. I legami multipli, pur contenendo piu' di una coppia di elettroni, contano per una sola coppia strutturale, in quanto le coppie elettroniche di un legame multiplo sono confinate nella stessa regione di spazio e quindi, ai fini della repulsione elettrostatica con le altre coppie, vanno prese tutte assieme.

- Sulla base di quanto detto e di intuitive considerazioni di simmetria, e' possibile prevedere la geometria delle coppie strutturali dal loro numero:

n. coppie	geometria
2	lineare
3	trigonale piana
4	tetraedrica
5	bipiramidale trigonale
6	ottaedrica

- La **geometria molecolare** e' quella degli **atomi** costituenti una molecola. Ne segue che, una volta determinata la geometria delle coppie strutturali, bisogna associare ad ogni coppia di legame il corrispondente atomo terminale ed analizzare la geometria molecolare risultante.

  Esempio 49 *La geometria delle coppie strutturali per la molecola di H_2O e' di tipo tetraedrico, ma la geometria molecolare e' di tipo angolato.*

- L'effetto sterico delle coppie di non legame.

  Nella teoria VSEPR, le coppie di non legame vengono considerate piu' "repulsive" di quelle di legame. Una semplicistica spiegazione di cio' e' data dal fatto che una coppia di legame risente dell'attrazione di due nuclei (contrariamente ad una coppia di non legame, che e' attratta da un solo nucleo) e risulta percio' piu' "stirata". Il fatto che le coppie di non legame siano piu' "ingombranti" spiega le deformazioni dagli angoli teorici in molecole come H_2O: l'angolo $H — O — H$ dovrebbe essere di 109.28° mentre si trova sperimentalmente che esso e' di 105°.

- Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilita' non equivalenti. Es. geometria bipiramidale trigonale o ottaedrica con due coppie di non legame.

La procedura per l'applicazione della teaoria VSEPR puo' essere cosi' riassunta:

- Scrivere la formula di Lewis della molecola o ione

- Determinare il numero di **coppie strutturali** (i.e. coppie solitarie + coppie di legame σ) intorno all'atomo centrale

- Determinare la **geometria delle coppie strutturali** in base alla seguente tabella:

n. coppie	geometria
2	lineare
3	trigonale piana
4	tetraedrica
5	bipiramidale trigonale
6	ottaedrica

- Determinare la **geometria della molecola** assegnando ad ogni coppia di legame il corrispondente atomo e tenendo presente che si deve rendere minima la repulsione fra le coppie solitarie:

n. coppie strutturali	geometria delle coppie strutturali	n. coppie solitarie	geometria molecolare
2	lineare	0	lineare
3	trigonale piana	0	trigonale piana
		1	angolata
4	tetraedrica	0	tetraedrica
		1	piramidale trigonale
		2	angolata
5	bipiramidale trigonale	0	bipiramidale trigonale
		1	tetraedrica distorta
		2	a "T"
		3	lineare
6	ottaedrica	0	ottaedrica
		1	piramidale quadrata
		2	planare quadrata

Una teoria piu' particolareggiata del legame chimico: la teoria del legame di valenza (VB)

- La teoria di Lewis (postulata **prima** dell'avvento della meccanica quantistica) considera gli elettroni di valenza degli atomi che formano legami, ma prescinde totalmente dal fatto che tali elettroni sono descritti da orbitali atomici. La teoria del legame di valenza integra il modello di Lewis nell'ambito della meccanica quantistica, mettendo in relazione il legame fra due atomi con gli orbitali atomici che descrivono gli elettroni implicati nel legame stesso

- Cio' che nella teoria di Lewis e' descritto come "condivisione" di una coppia di elettroni, nella teoria del legame di valenza diventa "sovrapposizione" di opportuni orbitali atomici. La conseguenza e' sempre la stessa: un aumento della densita' elettronica fra i nuclei dei due atomi che si legano, con conseguente abbassamento dell'energia del sistema

- I postulati fondamentali della teoria del legame di valenza:

  - Il legame fra due atomi si realizza mediante sovrapposizione di due opportuni orbitali atomici, uno per ciascun atomo. Nella maggioranza dei casi, si puo' assumere che i due orbitali che si sovrappongono per formare il cosiddetto **orbitale di legame** siano **semioccupati**, cioe' contengano un elettrone ciascuno

  - Nell'orbitale di legame che si viene a formare si vengono cosi' a trovare due elettroni con spin antiparallelo

  Esempio 50 *La formazione del legame $H-H$ in H_2 viene descritta mediante la sovrapposizione dei due orbitali atomici $1s$ semioccupati su ciascun atomo di idrogeno.*

Il principio della massima sovrapposizione.

- Visto che cio' che tiene uniti due atomi e' la densita' elettronica che si viene a formare fra essi in seguito alla sovrapposizione di orbitali atomici, e' naturale pensare che la forza di un legame sara' tanto maggiore quanto maggiore e' la sovrapposizione fra i due orbitali

- In generale solo alcune coppie di orbitali atomici possono sovrapporsi in modo efficace

- Gli orbitali di tipo s hanno simmetria sferica e quindi la sovrapposizione fra due orbitali di tipo s non presenta vincoli direzionali. Es. la molecola di H_2

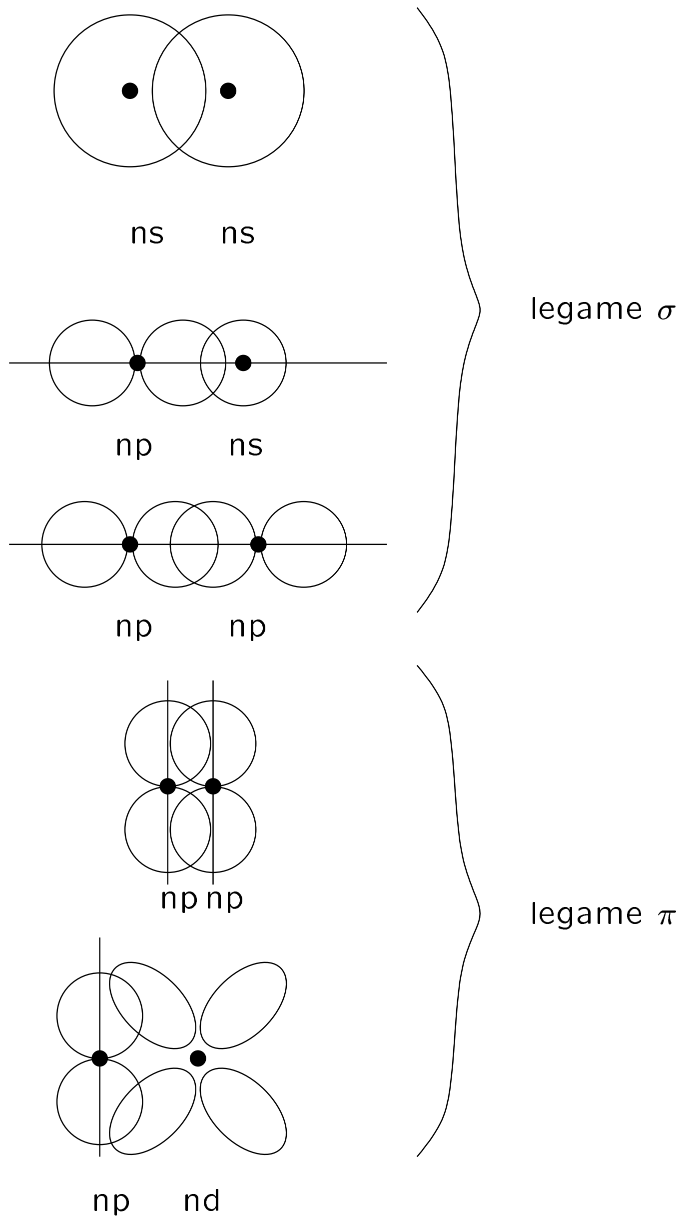
- Un orbitale s e un orbitale p possono sovrapporsi in modo efficace solo quando l'orbitale s giace lungo l'asse che contiene i due lobi dell'orbitale p

- La sovrapposizione fra due orbitali di tipo p puo' avvenire in modo efficace se i due orbitali sono disposti lungo lo stesso asse.

- In tutti i casi appena visti ($s-s$, $s-p$ ed $p-p$ lungo lo stesso asse), la densita' elettronica e' concentrata lungo l'asse di legame e presenta simmetria cilindrica: si parla in questo caso di legame σ

- Due orbitali p possono sovrapporsi efficacemente anche in un altro modo, consistente nella sovrapposizione "laterale" dei rispettivi lobi. In tal modo, si ha un aumento di densita' elettronica sopra e sotto un piano contenente i due nuclei e perpendicolare all'asse degli orbitali p che si sono sovrapposti, mentre su tale piano la densita' elettronica e' nulla. Si parla in questo caso di legame π e il piano sul quale la densita' elettronica e' nulla viene detto **piano nodale**

- Un legame di tipo π si puo' ottenere anche per sovrapposizione di un orbitale p con un orbitale d, opportunamente orientato


ns ns
np ns
np np
legame σ
np np
np nd
legame π

Ibridazione di orbitali.

- L'ibridazione degli orbitali e' introdotta nella teoria VB per rendere conto delle geometrie molecolari sperimentalmente osservate e non riconducibili alla semplice sovrapposizione di orbitali atomici di tipo s, p o d. Ad esempio, la struttura del metano CH_4 e' di tipo tetraedrico con quattro legami $C-H$ equivalenti. Tale struttura non puo' essere ottenuta in alcun modo per sovrapposizione degli orbitali $2s$ e/o $2p$ dell'atomo di carbonio con gli orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno

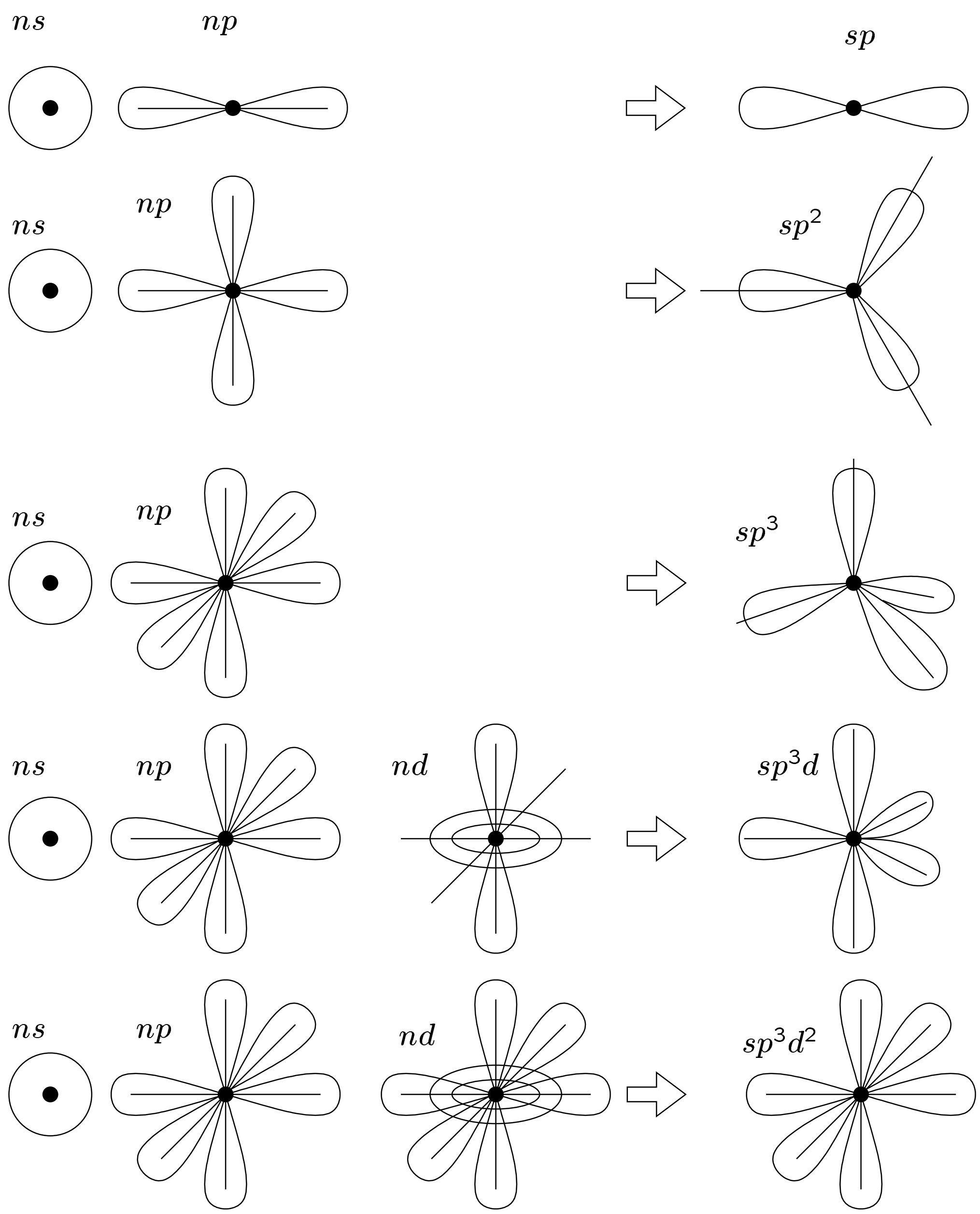
- Si ammette allora che, **prima** della sovrapposizione con gli orbitali atomici di un altro atomo, gli orbitali atomici di un dato atomo possano essere combinati linearmente per dare origine a cosiddetti **orbitali ibridi**. La giustificazione di cio' poggia sulla proprieta' dell'equazione d'onda secondo cui, se un certo set di funzioni sono delle sue soluzioni, allora anche una qualsiasi loro combinazione lineare continua a soddisfarla.

- L'orientazione degli orbitali ibridi che si ottengono in tal modo dipende dal tipo e dal numero degli orbitali atomici combinati, mentre il numero di orbitali ibridi e' sempre uguale al numero totale di orbitali atomici che sono stati combinati

- Tutti gli orbitali ibridi che si ottengono con una data combinazione hanno la medesima energia, il cui valore e' una media dell'energia degli orbitali atomici componenti.

- I principali tipi di ibridazione (cioe' combinazione lineare di orbitali atomici **dello stesso atomo**) sono:

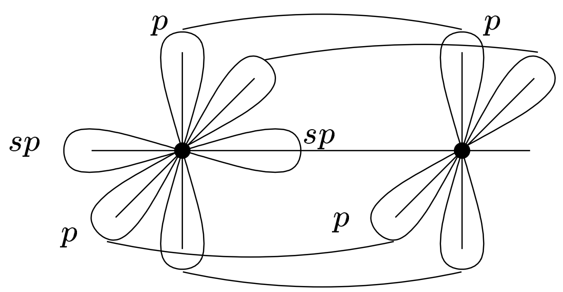
sp	due orbitali ibridi orientati a 180°
sp^2	tre orbitali ibridi con geometria trigonale planare
sp^3	quattro orbitali ibridi con geometria tetraedrica
sp^3d	cinque orbitali ibridi con geometria bipiramidale trigonale
sp^3d^2	sei orbitali ibridi con geometria ottaedrica


ns
np
sp
ns
np
sp^2
ns
np
sp^3
ns
np
nd
sp^3d
ns
np
nd
sp^3d^2

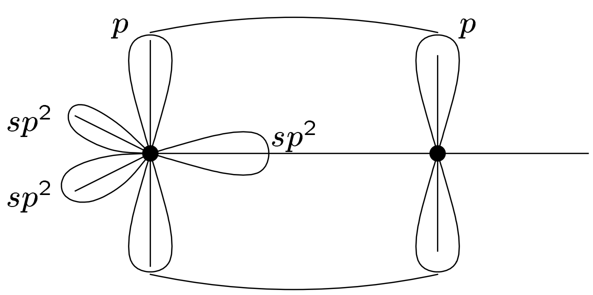
- L'impiego di orbitali ibridi porta generalmente alla formazione di legami σ

- Nell'ibridazione di tipo sp, solo uno dei tre orbitali p viene utilizzato. Rimangono cosi' due orbitali p puri orientati perpendicolarmente fra loro e rispetto all'asse degli ibridi sp. Analogamente, nell'ibridazione di tipo sp^2 "avanza" un orbitale p puro, orientato perpendicolarmente rispetto al piano dei tre orbitali ibridi sp^2.

  Questi orbitali p puri possono venire impiegati per la formazione di legami π mediante sovrapposizione con orbitali di opportuna simmetria sull'altro atomo implicato nel legame, secondo lo schema di sovrapposizione laterale prima citato.



atomo ibridato altro atomo legato



atomo ibridato altro atomo legato

- Puo' accadere che per la formazione dei legami π ci siano diverse possibilita': in questo caso, la molecola sara' descritta con varie strutture di risonanza che differiscono solo per lo schema dei legami π (risonanza π).

La procedura per la descrizione delle molecole con la teoria del legame di valenza puo' essere cosi' schematizzata:

- Disegnare la struttura di Lewis della molecola e determinare gli elettroni di valenza di ciascun atomo nel composto, considerando ogni legame come covalente puro (esattamente come visto per la carica formale)

- Determinare la geometria delle coppie strutturali intorno all'atomo centrale con la teoria VSEPR e in base a tale geometria determinare l'ibridazione necessaria:

lineare	sp
trigonale piana	sp^2
tetraedrica	sp^3
bipiramidale trigonale	sp^3d
ottaedrica	sp^3d^2

- Rappresentare la configurazione elettronica di ciascun atomo nella molecola con lo schema a caselle

- Per quanto riguarda l'atomo centrale, assegnare gli elettroni di valenza agli orbitali ibridi e ad eventuali orbitali p o d puri basandosi sulla struttura di Lewis precedentemente disegnata tenendo presente che:
  - coppie di non legame vanno assegnate agli orbitali ibridi
  - saranno necessari tanti orbitali ibridi semioccupati quanti sono i legami σ formati dall'atomo centrale
  - saranno necessari tanti orbitali p o d puri semioccupati quanti sono i legami π formati dall'atomo centrale
  - solo gli elementi con numero quantico $n \geq 3$ hanno orbitali d ad energia sufficientemente bassa da poter essere impiegati per la formazione di legami π

- In generale, gli atomi terminali non necessitano ibridazione: gli elettroni vanno assegnati seguendo il principio di Pauli e la regola di Hund

- Descrivere la formazione dei legami σ e π mediante sovrapposizione degli opportuni orbitali sull'atomo centrale e sugli atomi terminali; le coppie elettroniche in ogni orbitale di legame cosi' formato debbono avere spin antiparalleli

- Quando per la formazione dei legami π esistono piu' possibilita' fra loro equivalenti, la molecola deve essere descritta da tutte le corrispondenti forme di risonanza

- Infine, si possono schematizzare gli orbitali presenti sui vari atomi ed evidenziare lo schema di sovrapposizione σ e π

Esempio: CH_4

Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

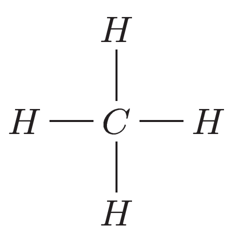
$$\begin{array}{cc} C & 4 \\ H & 1 \end{array}$$

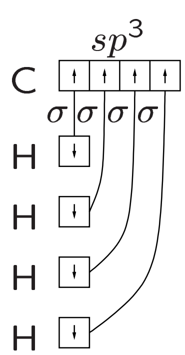
L'atomo di C e' circondato da 4 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^3, ottenuta combinando l'orbitale $2s$ con i tre orbitali $2p$. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di C deve formare 4 legami σ: i 4 orbitali ibridi sp^3 dovranno percio' essere semioccupati; cio' si realizza disponendo i 4 elettroni di valenza dell'atomo di C uno per ciascun orbitale ibrido.

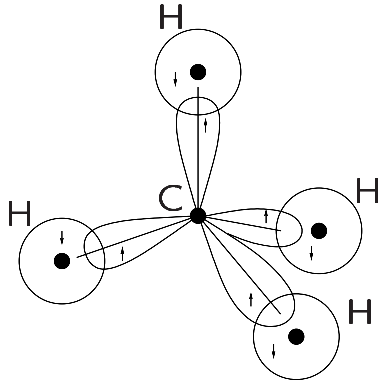
Ciascun atomo di idrogeno possiede 1 elettrone di valenza che verra' sistemato nell'orbitale $1s$. Inoltre, sempre dalla formula di Lewis, si vede che ciascun atomo di idrogeno forma un legame σ con l'atomo di carbonio: tale legame sara' ottenuto dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 dell'atomo di carbonio con l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno; da notare come gli elettroni di ciascun legame siano indicati con spin antiparallelo.

Non ci sono legami π.

Ne risulta uno schema come quello indicato.







Esempio: NH_3

Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

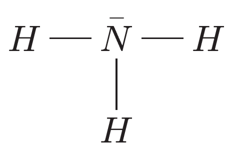
N	5
H	1

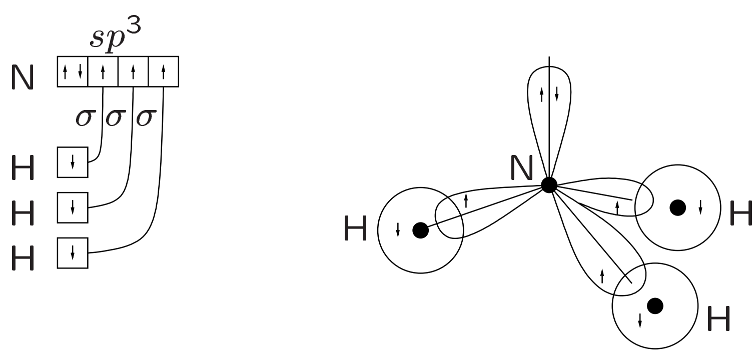
L'atomo di N e' circondato da 4 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^3, ottenuta combinando l'orbitale $2s$ con i tre orbitali $2p$. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di N possiede una coppia di non legame e deve formare 3 legami σ: uno dei 4 orbitali ibridi sp^3 sara' quindi completamente occupato, mentre i rimanenti 3 dovranno essere semioccupati. Cio' si realizza accoppiando 2 dei 5 elettroni di valenza in un orbitale ibrido sp^3 e disponendo gli altri 3 uno per ciascuno dei rimanenti 3 orbitali ibridi sp^3.

Ciascun atomo di idrogeno possiede 1 elettrone di valenza che verra' sistemato nell'orbitale $1s$. Inoltre, sempre dalla formula di Lewis, si vede che ciascun atomo di idrogeno forma un legame σ con l'atomo di azoto: tale legame sara' ottenuto dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 dell'atomo di carbonio con l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno; da notare come gli elettroni di ciascun legame siano indicati con spin antiparallelo.

Non ci sono legami π.

Ne risulta uno schema come quello indicato.





Esempio: H_2CO

Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

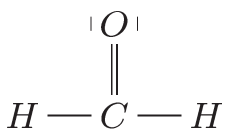
C	4
O	6
H	1

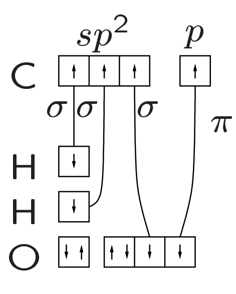
L'atomo di C e' circondato da 3 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^2, ottenuta combinando l'orbitale $2s$ con 2 dei 3 orbitali $2p$. Rimane un orbitale $2p$ normale al piano contenente i 3 orbitali ibridi. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di C deve formare 3 legami σ e 1 legame π; quindi, i 3 orbitali ibridi e l'orbitale p puro dovranno essere semioccupati per formare i 3 legami σ e il legame π, rispettivamente.Cio' si realizza assegnando ciascuno dei 4 elettroni di valenza ad un orbitale diverso.

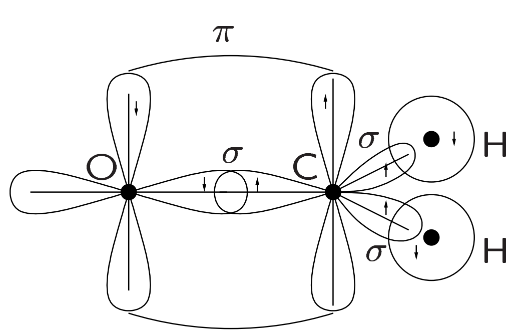
Sistemando i 6 elettroni di valenza dell'atomo di ossigeno secondo il principio di Pauli e la regola di Hund, si ottengono 2 orbitali $2p$ semioccupati: uno di essi avra' simmetria σ e sovrapporra' con un orbitale ibrido dell'atomo di carbonio; l'altro avra' simmetria π e potra' sovrapporsi all'orbitale p puro dell'atomo di carbonio.

Ciascun atomo di idrogeno possiede 1 elettrone di valenza che verra' sistemato nell'orbitale $1s$, che potra' sovrapporsi con il relativo orbitale ibrido dell'atomo di carbonio. Gli elettroni di ciascun legame vanno indicati con spin antiparallelo.

Ne risulta uno schema come quello indicato.







Esempio: CO_2

Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

C	4
O	6

L'atomo di C e' circondato da 2 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp, ottenuta combinando l'orbitale $2s$ con 1 dei 3 orbitali $2p$. Rimangono 2 orbitali $2p$ puri, normali fra loro e alla direzione dei 2 orbitali ibridi. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di C deve formare 2 legami σ e 2 legami π; quindi, i 2 orbitali ibridi e i 2 orbitali p puri dovranno essere semioccupati. Cio' si realizza assegnando ciascuno dei 4 elettroni di valenza ad un orbitale diverso.

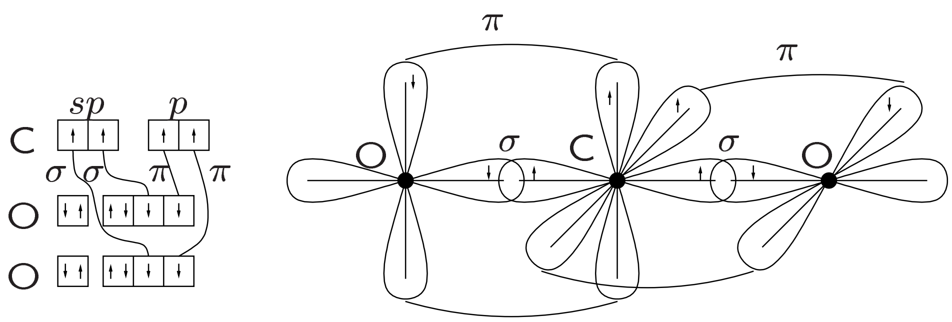
Sistemando i 6 elettroni di valenza di ciascun atomo di ossigeno secondo il principio di Pauli e la regola di Hund, si ottengono 2 orbitali $2p$ semioccupati: uno di essi avra' simmetria σ e sovrapporra' con un orbitale ibrido dell'atomo di carbonio; l'altro avra' simmetria π e potra' sovrapporsi all'orbitale p puro dell'atomo di carbonio.

Da notare che i piani nodali dei 2 legami π che si formano sono fra loro perpendicolari.

Gli elettroni di ciascun legame vanno indicati con spin antiparallelo.

Ne risulta uno schema come quello indicato.

$$\bar{\underline{O}}=C=\bar{\underline{O}}$$



Esempio: NO_3^-

Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola. Lo ione viene descritto come ibrido di risonanza tra 3 strutture limite equivalenti. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

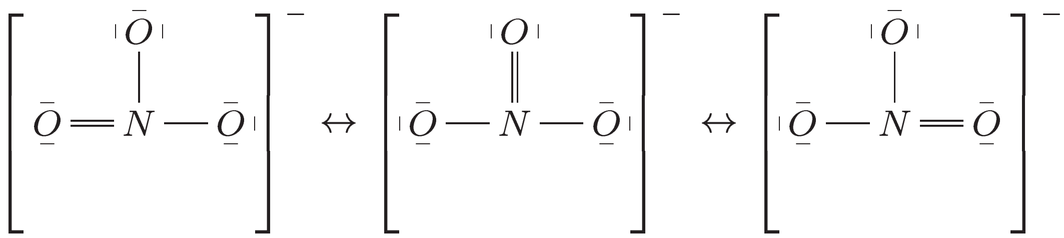
N	4
O (doppio legame)	6
O (legame singolo)	7

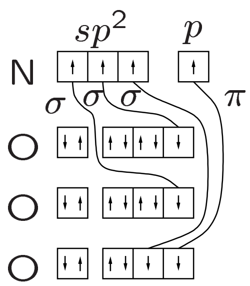
L'atomo di N e' circondato da 3 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^2, ottenuta combinando l'orbitale $2s$ con 2 dei 3 orbitali $2p$. Rimane 1 orbitale $2p$ puro, normale al piano degli orbitali ibridi. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di N deve formare 3 legami σ e 1 legame π; quindi, i 3 orbitali ibridi e l'orbitale p puro dovranno essere semioccupati. Cio' si realizza assegnando ciascuno dei 4 elettroni di valenza ad un orbitale diverso.

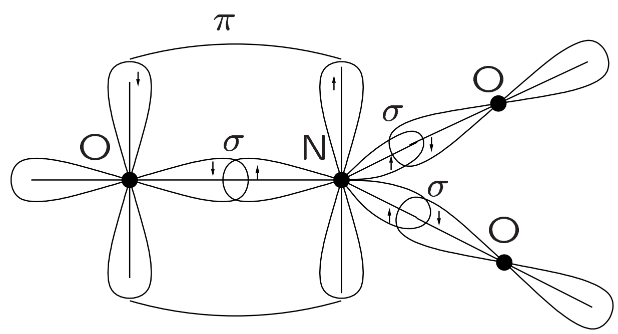
Per quanto riguarda i 3 atomi di ossigeno, 2 di essi formano un legame singolo, mentre 1 forma un legame doppio. Gli atomi di ossigeno che formano solo un legame singolo possiedono 7 elettroni di valenza e quindi 1 orbitale p semioccupato che potra' sovrapporre con 1 orbitale ibrido dell'atomo di azoto per la formazione di un corrispondente orbitale di legame σ. L'atomo di ossigeno che forma un doppio legame possiede 6 elettroni di valenza che, sistemati secondo il principio di Pauli e la regola di Hund, lasciano 2 orbitali p semioccupati, che formeranno un legame σ e 1 legame π per sovrapposizione con il terzo orbitale ibrido e l'orbitale p puro dell'atomo di azoto, rispettivamente.

Naturalmente, l'atomo di ossigeno che forma il doppio legame puo' essere qualsiasi dei 3 presenti nella molecola: si hanno quindi tre possibili forme di risonanza, corrispondenti alle tre possibili strutture di Lewis. Lo schema finale indicato si riferisce ad una sola forma limite.

Gli elettroni di ciascun legame vanno indicati con spin antiparallelo.



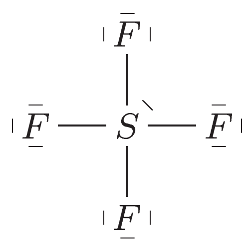

sp2
p
N
σ σ σ
π
O
O
O

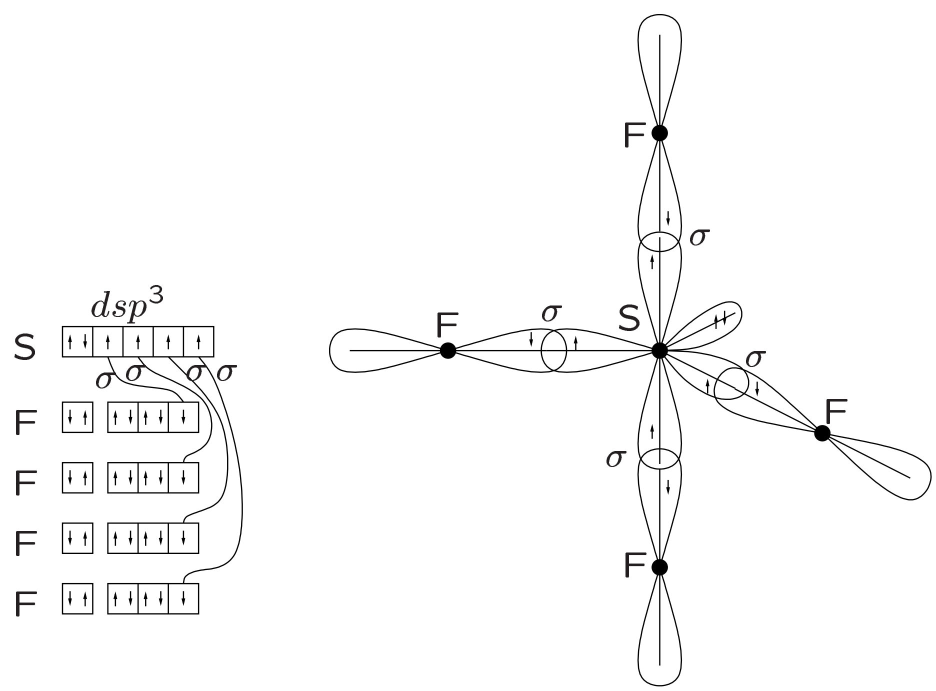

π
O
σ
N
σ
O
σ
O

Esempio: SF_4
Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola, che prevede 4 legami σ $S-F$ e una coppia di non legame sull'atomo centrale.
Gli elettroni di valenza di ciascun atomo nella molecola risultano:

$$\begin{array}{ll} S & 6 \\ F & 7 \end{array}$$

L'atomo di zolfo e' circondato da 5 coppie strutturali (valenza espansa) e richiede pertanto un'ibridazione di tipo dsp^3, che si ottiene combinando l'orbitale 3s con i 3 orbitali 3p e 1 degli orbitali 3d, che nello zolfo, appartenente al terzo periodo, hanno energia sufficientemente bassa. Dei cinque orbitali ibridi cosi' ottenuti, quattro sono semioccupati per formare i 4 legami σ con gli atomi di fluoro mentre il quinto contiene una coppia solitaria.
In accordo con la teoria VSEPR, la coppia solitaria andra' sistemata in uno dei 3 orbitali ibridi del piano equatoriale.
Ciascun atomo di fluoro possiede un orbitale p semioccupato che formera' il legame σ con l'atomo di zolfo.
Gli elettroni di ciascun legame vengono indicati con spin antiparallelo.

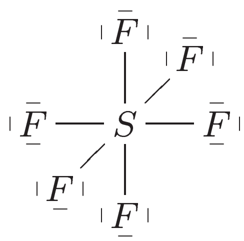

S
F
F
F
F

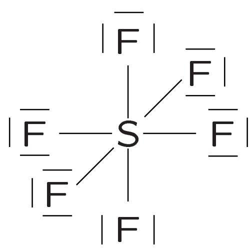

dsp^3
S
F
F
F
F
σ

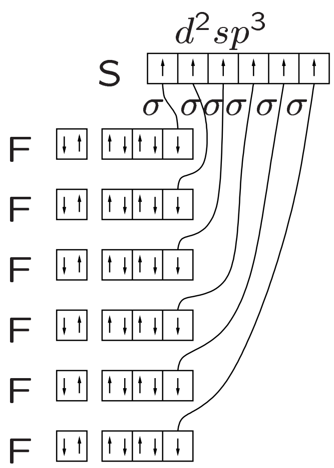
Esempio: SF_6
Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola, che prevede 6 legami σ $S-F$.
Gli elettroni di valenza di ciascun atomo nella molecola risultano:

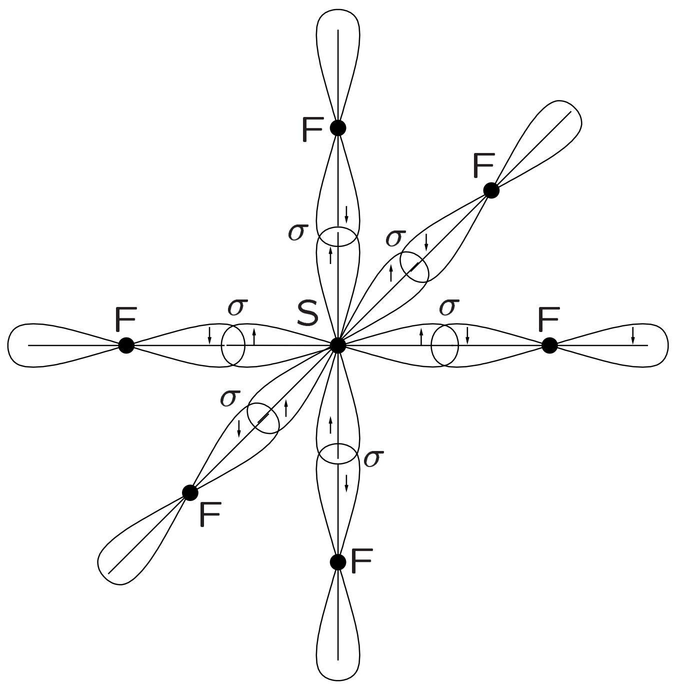
S	6
F	7

L'atomo di zolfo e' circondato da 6 coppie strutturali (valenza espansa) e richiede pertanto un'ibridazione di tipo d^2sp^3, che si ottiene combinando l'orbitale 3s con i 3 orbitali 3p e 2 degli orbitali 3d, che nello zolfo, appartenente al terzo periodo, hanno energia sufficientemente bassa. Ciascuno dei 6 elettroni di valenza dello zolfo nella molecola viene assegnato ad un orbitale ibrido.
Ciascun atomo di fluoro possiede un orbitale p semioccupato che formera' il legame σ con l'atomo di zolfo.
Gli elettroni di ciascun legame vengono indicati con spin antiparallelo.


S
F


S
F

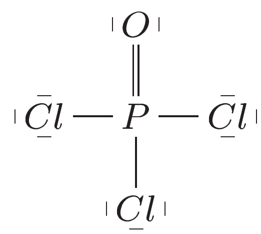

d^2sp^3
S
σ
F

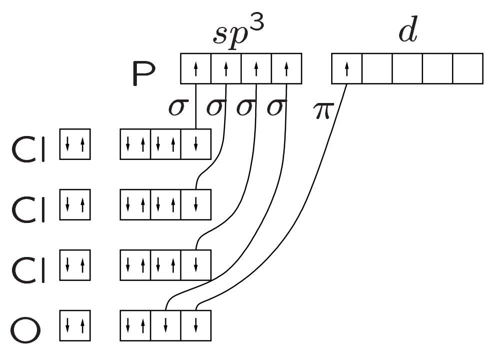

S
F
σ

Esempio: $POCl_3$
Con la procedura generale si disegna la formula di Lewis per la molecola, che prevede 3 legami σ $P-Cl$ e 1 legame doppio $P=O$.
Gli elettroni di valenza di ciascun atomo nella molecola risultano:

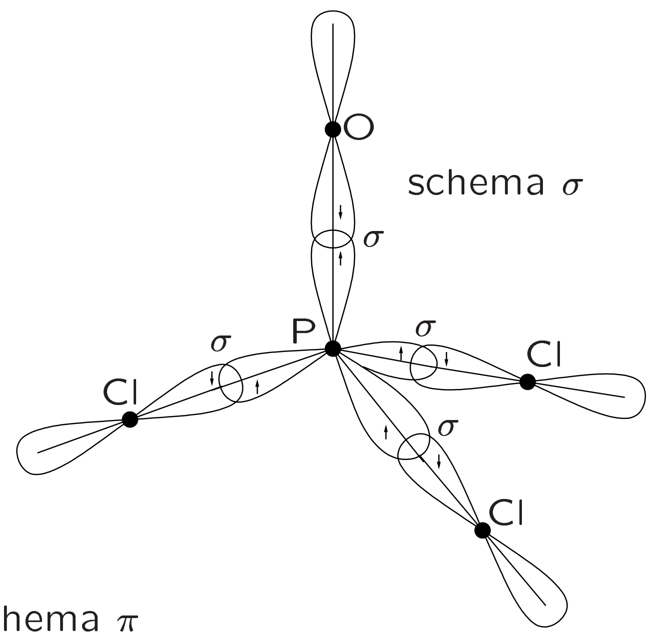
P	5
Cl	7
O	6

L'atomo di fosforo e' circondato da 4 coppie strutturali e richiede pertanto un'ibridazione di tipo sp^3, che si ottiene combinando l'orbitale 3s con i 3 orbitali 3p. Siccome il fosforo deve formare 4 legami σ (3 con gli atomi di cloro e 1 con l'atomo di ossigeno), i 4 orbitali ibridi dovranno essere semioccupati. Inoltre, siccome deve essere formato anche 1 legame π tra fosforo e ossigeno, il quinto elettrone di valenza del fosforo dovra' occupare un orbitale a simmetria π: questo sara' uno degli orbitali 3d, che nel fosforo (terzo periodo) hanno energia accessibile.
Per quanto riguarda gli atomi di cloro, ciascuno possiede un orbitale 3p semioccupato che viene utilizzato per formare il legame σ con l'atomo di fosforo.
L'atomo di ossigeno possiede 2 orbitali 2p semioccupati: quello disposto lungo l'asse di uno degli orbitali ibridi del fosforo formera' il legame σ, mentre il secondo sovrapporra' con l'opportuno orbitale 3d del fosforo per formare il legame π.
Gli elettroni di ciascun legame vengono indicati con spin antiparallelo.
Per chiarezza, lo schema di legame σ e quello di legame π sono stati rappresentati separatamente.



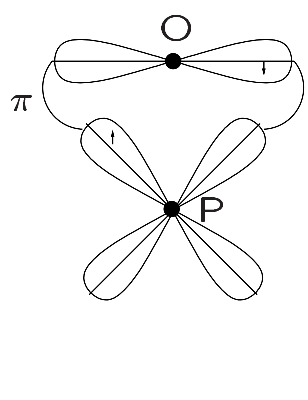


sp^3
d
P
σ σ σ σ
π
Cl
Cl
Cl
O



O
schema σ
σ
P
σ
σ
Cl
Cl
σ
Cl

schema π



O
π
P

Esempio: SO_2

Applicando la procedura generale per disegnare le formule di Lewis, la molecola di SO_2 dovrebbe essere descritta come ibrido di risonanza tra due formule limite identiche, con un legame $S-O$ singolo ed uno doppio (vedere la figura). In tale formulazione, tuttavia, le cariche atomiche formali sullo zolfo e sull'ossigeno legato con legame singolo sarebbero $+1$ e -1, rispettivamente. Siccome lo zolfo puo' dare valenza espansa, un'altra possibile descrizione della molecola si ottiene assumendo che entrambi i legami $S-O$ siano doppi: in tal modo lo zolfo e' circondato da 10 e^-, ma la carica atomica formale su ciascuno dei tre atomi costituenti la molecola e' nulla. Questa descrizione e' supportata dai dati sperimentali che indicano un considerevole carattere di legame multiplo tra zolfo ed ossigeno: si puo' pertanto considerare la molecola di SO_2 come un ibrido di risonanza tra le due strutture citate (di cui la prima, come detto, e' espressa a sua volta con due formule limite equivalenti):

$$\bar{\underline{O}} = \bar{S} - \bar{\underline{O}}| \qquad |\bar{\underline{O}} - \bar{S} = \bar{\underline{O}} \qquad \bar{\underline{O}} = \bar{S} = \bar{\underline{O}}$$

$$(A) \qquad\qquad (B) \qquad\qquad (C)$$

Limitandoci alla descrizione della molecola con 2 doppi legami (struttura (C)), gli elettroni di valenza di ciascun atomo risultano:

S	6
O	6
O	6

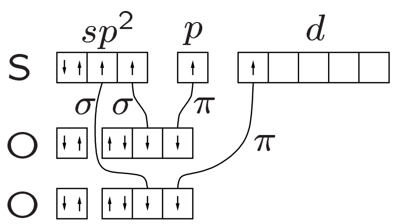
L'atomo di S e' circondato da 3 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^2, ottenuta combinando l'orbitale 3s con 2 dei 3 orbitali 3p. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di S possiede una coppia di non legame e deve formare 2 legami σ e 2 legami π; quindi, i 6 elettroni dello zolfo andranno sistemati come segue: una coppia solitaria occupa uno dei 3 orbitali ibridi, 2 elettroni vengono sistemati, uno per orbitale, nei rimanenti 2 orbitali ibridi. Gli ultimi 2 elettroni devono restare spaiati per formare i due legami π: uno di essi occupa l'orbitale p puro perpendicolare al piano degli orbitali idridi e l'altro occupa uno dei 5 orbitali 3d liberi, che nello zolfo, appartenente al terzo periodo, hanno energia accessibile (questo e' il motivo per cui lo zolfo puo' dare valenza espansa).

I 2 atomi di ossigeno possiedono 6 elettroni di valenza ciascuno. Sistemando tali elettroni secondo il principio di Pauli e la regola di Hund, rimangono su ciascun ossigeno 2 orbitali $2p$ semioccupati, che formano il legame σ e quello π con lo zolfo. In particolare, il legame σ viene formato per sovrapposizione dell'orbitale $2p$ semioccupato di opportuna simmetria con il corrispondente orbitale ibrido semioccupato dello zolfo; per la formazione dei legami π, un atomo di ossigeno sovrappone il secondo orbitale $2p$ semioccupato con l'orbitale $3p$ puro (anch'esso semioccupato) dello zolfo, mentre l'altro atomo di ossigeno sovrappone il secondo orbitale $2p$ semioccupato con l'orbitale $3d$ semioccupato dello zolfo.

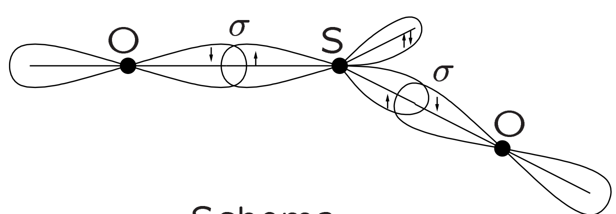
Naturalmente, questo schema di legame π e' perfettamente intercambiabile, nel senso che si possono scrivere due formule limite di risonanza in cui la sovrapposizione π degli atomi di ossigeno e' scambiata.

Gli elettroni di ciascun legame vanno indicati con spin antiparallelo.

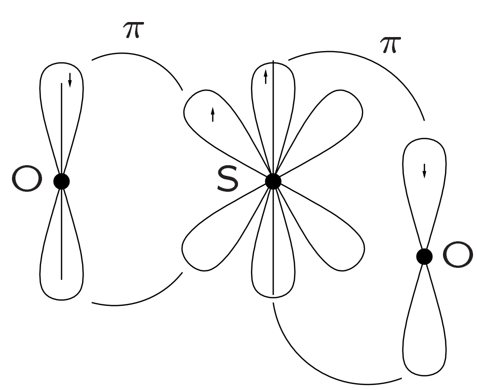
Per chiarezza, lo schema di legame σ e quello di legame π sono stati rappresentati separatamente.



Schema σ



Schema π



Esempio: ClO_4^-

Con la procedura generale si disegnano le possibili formule di Lewis per la molecola. Sulla base del calcolo della carica formale, si deduce che la formula limite piu' stabile e' la D (vedere la figura). Chiaramente, si possono scrivere 4 formule di tipo D, tutte equivalenti fra loro. Gli elettroni di valenza di ciascun atomo nella formula limite piu' stabile risultano:

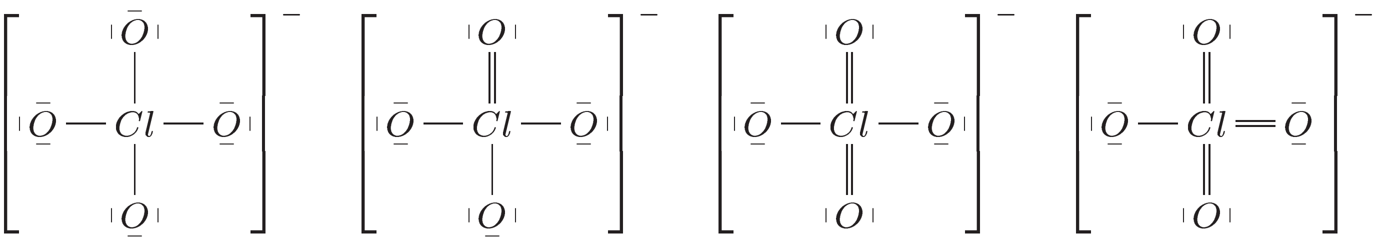
Cl	7
O (doppio legame)	6
O (legame singolo)	7

L'atomo di Cl e' circondato da 4 coppie strutturali e quindi richiede un'ibridazione di tipo sp^3, ottenuta combinando l'orbitale $3s$ con i 3 orbitali $3p$. Dalla formula di Lewis si vede che l'atomo di Cl deve formare 4 legami σ e 3 legami π; i 4 orbitali ibridi dovranno percio' essere semioccupati. Inoltre, dal momento che il cloro appartiene al terzo periodo, i 3 legami π potranno essere formati grazie ad altrettanti orbitali d semioccupati (visto che tutti gli orbitali p sono stati impiegati per l'ibridazione) . Cio' si realizza assegnando i 7 elettroni di valenza ai quattro orbitali ibridi e a 3 dei 5 orbitali d puri disponibili.

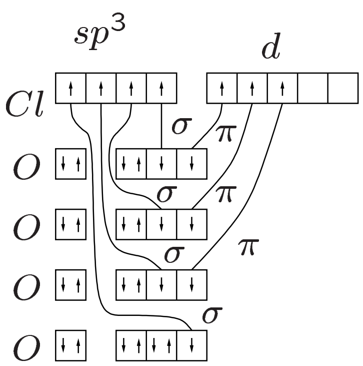
Per quanto riguarda i 4 atomi di ossigeno, 3 di essi formano un legame doppio, mentre 1 forma un legame singolo. L'atomo di ossigeno che forma solo un legame singolo possiede 7 elettroni di valenza e quindi 1 orbitale p semioccupato che potra' sovrapporre con 1 orbitale ibrido dell'atomo di cloro per la formazione di un corrispondente orbitale di legame σ. Gli atomi di ossigeno che formano un doppio legame possiedono 6 elettroni di valenza che, sistemati secondo il principio di Pauli e la regola di Hund, lasciano 2 orbitali p semioccupati, che formeranno un legame σ e 1 legame π per sovrapposizione con gli orbitali ibridi ed opportuni orbitali d puri dell'atomo di cloro, rispettivamente.

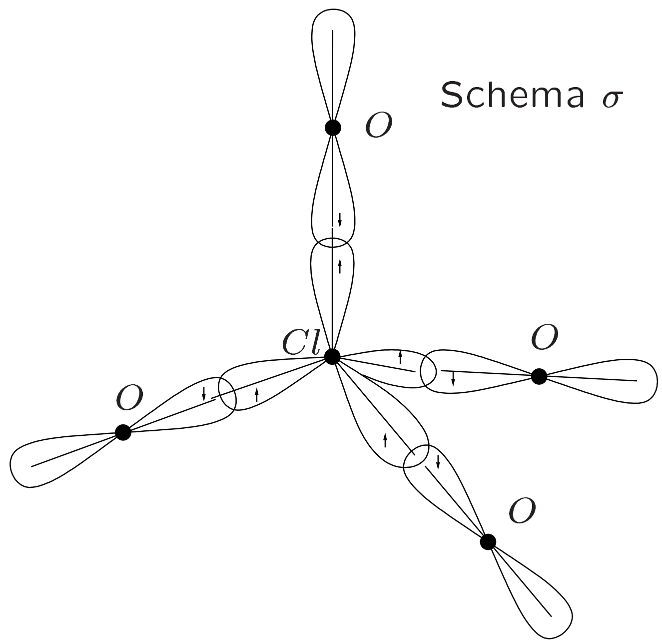
Naturalmente, l'atomo di ossigeno che forma il legame singolo puo' essere qualsiasi dei 4 presenti nella molecola: si hanno quindi 4 possibili forme di risonanza, corrispondenti alle 4 possibili strutture di Lewis di tipo D. Lo schema finale indicato si riferisce ad una sola forma limite.

Gli elettroni di ciascun legame vanno indicati con spin antiparallelo.



(A) (B) (C) (D)





Nota: lo schema π non e' mostrato, poiche' risulta difficile visualizzare la sovrapposizione degli orbitali p degli atomi di ossigeno con gli orbitali d dell'atomo di Cl centrale: essi infatti non sono correttamente orientati. In realta' la descrizione completa del legame in questa molecola richiede un livello di trattazione superiore a quello fin qui discusso.

La teoria degli orbitali molecolari

- E' la teoria piu' completa sul legame chimico, ma proprio per questo e' anche la meno immediata. Questa teoria riesce a spiegare alcune proprieta' molecolari che risultano difficili da giustificare con la teoria VB

- L'idea fondamentale della teoria MO (Molecular Orbitals) e' che gli elettroni di legame in una molecola sono descritti da **orbitali molecolari** non localizzati fra coppie di atomi, ma estesi su tutta la molecola; la principale conseguenza di cio' e' che una coppia di elettroni che occupa un orbitale molecolare contribuisce alla coesione di tutti gli atomi su cui tale orbitale si estende

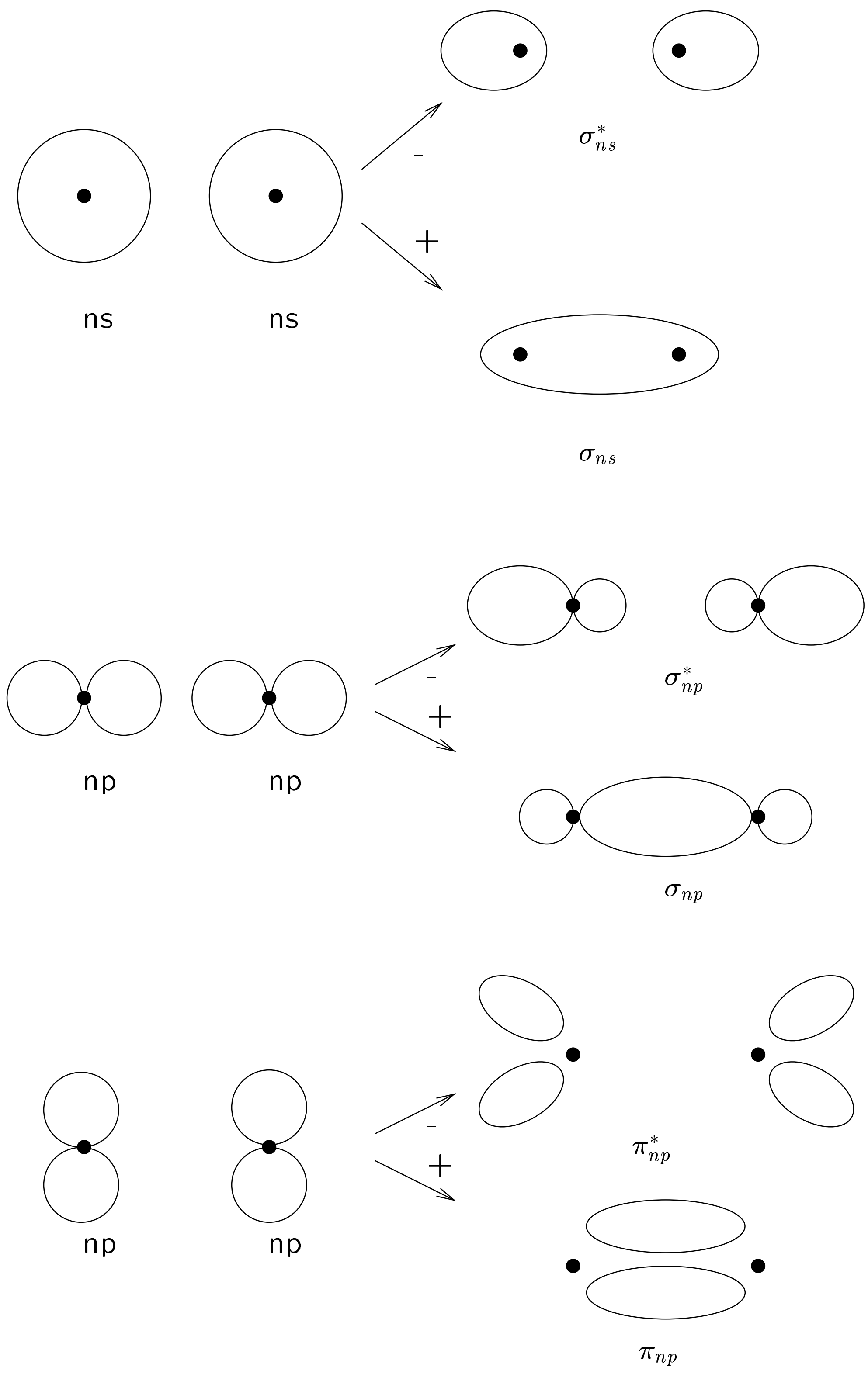
- La forma piu' usata della teoria MO e' quella in cui gli orbitali molecolari vengono espressi come **combinazioni lineari di orbitali atomici** (LCAO-MO)

I punti fondamentali della teoria LCAO-MO:

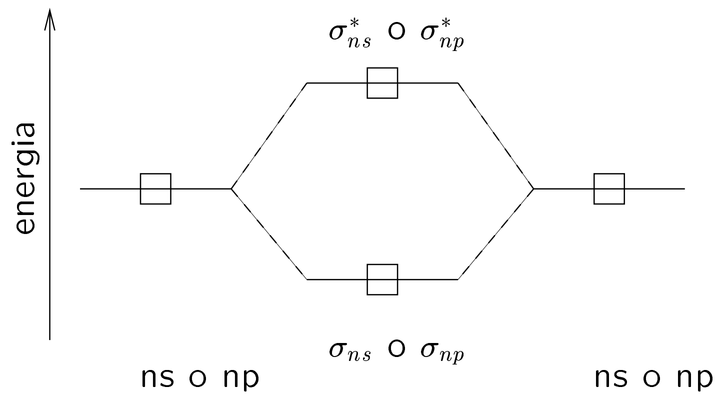
- Dalla combinazione di n orbitali atomici, si ottengono sempre n orbitali molecolari. (Notare la differenza con la teoria VB, secondo la quale dalla sovrapposizione di due orbitali atomici si ottiene un solo orbitale di legame)

- In prima approssimazione si possono combinare solo orbitali atomici aventi:
  - energia simile
  - simmetria opportuna

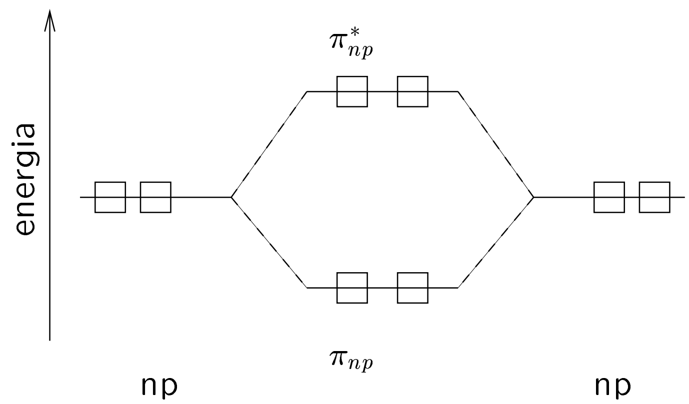
- Nel caso piu' semplice della combinazione di 2 orbitali atomici, si ottengono 2 orbitali molecolari. Un orbitale molecolare ha energia piu' bassa della media delle energie degli orbitali atomici combinati e si chiama orbitale molecolare **legante**; l'altro orbitale molecolare ha energia piu' elevata della media delle energie degli orbitali atomici combinati e si chiama orbitale molecolare **antilegante**. Inoltre, gli orbitali molecolari formati avranno caratteristica σ o π dipendentemente dalla simmetria degli orbitali atomici che si sono combinati.
  - Dalla combinazione di due orbitali atomici ns (simmetria sferica) si ottengono due orbitali molecolari di tipo σ: l'orbitale legante viene designato con σ_{ns}, mentre quello antilegante con σ^*_{ns}
  - Dalla combinazione di due orbitali atomici di tipo np orientati lungo lo stesso asse, si ottengono due orbitali molecolari di tipo σ: l'orbitale legante viene designato con σ_{np}, mentre quello antilegante con σ^*_{np}
  - Dalla combinazione di due orbitali atomici di tipo np orientati parallelamente l'uno all'altro, si ottengono due orbitali molecolari di tipo π: l'orbitale legante viene designato con π_{np}, mentre quello antilegante con π^*_{np}



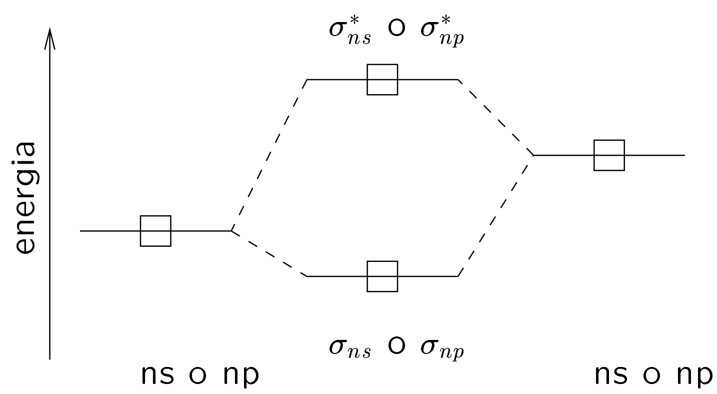
σ^*_{ns}
-
+
ns
ns
σ_{ns}
σ^*_{np}
-
+
np
np
σ_{np}
-
+
π^*_{np}
np
np
π_{np}



σ^*_{ns} o σ^*_{np}
energia
σ_{ns} o σ_{np}
ns o np
ns o np



π^*_{np}
energia
π_{np}
np
np



σ^*_{ns} o σ^*_{np}
energia
σ_{ns} o σ_{np}
ns o np
ns o np

- Generalmente, non si ha simmetria perfetta dell'orbitale antilegante e di quello legante rispetto agli orbitali atomici combinati, nel senso che l'incremento di energia dell'orbitale antilegante e' maggiore dell'abbassamento di energia dell'orbitale legante.

- Gli elettroni di valenza della molecola (cioe' la somma degli elettroni di valenza degli atomi costituenti) vengono disposti negli orbitali molecolari formati a partire da quelli a piu' bassa energia e seguendo il principio di Pauli e la regola di Hund.

- L'interazione (la combinazione) fra orbitali atomici e' tanto maggiore quanto piu' simili sono le loro energie.

Da notare: un orbitale antilegante comporta una diminuzione di densita' elettronica fra i nuclei e quindi una destabilizzazione del sistema legato: elettroni che popolano orbitali antileganti provocano un indebolimento del legame.

L'ordine di legame nella teoria MO.

Nella teoria di Lewis (e in quella VB) l'ordine di legame e' definito come il numero delle coppie elettroniche condivise da due atomi; nella teoria MO due atomi possono condividere elettroni leganti o antileganti. Siccome gli elettroni antileganti tendono ad indebolire il legame fra gli atomi, l'ordine di legame nella teoria MO viene definito come

$$\text{ordine di legame} = \boxed{\text{numero di coppie elettroniche leganti}} - \boxed{\text{numero di coppie elettroniche antileganti}}$$

Esempio 51 *Nella molecola di H_2 si ha la combinazione dei due orbitali atomici $1s$ dei due atomi di idrogeno, con formazione di un orbitale molecolare legante σ_{1s} e un orbitale antilegante σ^*_{1s}. Gli elettroni di valenza della molecola sono 2: verranno sistemati con spin antiparallelo nell'orbitale legante. L'ordine di legame sara' 1.*

Esempio 52 *In un'ipotetica molecola He_2, gli orbitali molecolari sarebbero gli stessi visti per H_2, ma gli elettroni di valenza sono ora 4. Si avrebbe la configurazione $(\sigma_{1s})^2\ \left(\sigma^*_{1s}\right)^2$: siccome la destabilizzazione dell'orbitale antilegante e' maggiore della stabilizzazione di quello legante la molecola sarebbe instabile rispetto ai due atomi separati (si calcola anche un ordine di legame 0). Questa previsione e' in accordo con il fatto sperimentale che la molecola He_2 non e' mai stata isolata.*

> **Lo ione molecolare He_2^+ e' stato invece caratterizzato: e infatti, avendo un elettrone in meno di He_2, si prevede per esso un ordine di legame pari a $1/2$**

Esempio 53 *Nella molecola Li_2, ogni atomo ha configurazione elettronica $1s^2\ 2s^1$. Tuttavia, siccome gli orbitali atomici $1s$ e $2s$ hanno energie piuttosto diverse, si ha combinazione solo degli orbitali con lo stesso numero quantico principale ($1s$ con $1s$ e $2s$ con $2s$ e non $1s$ con $2s$). In tal modo, la configurazione elettronica degli orbitali molecolari risulta $(\sigma_{1s})^2\ \left(\sigma^*_{1s}\right)^2\ (\sigma_{2s})^2$ e si prevede uno stato legato con ordine di legame 1.*

> **Come si vede, gli elettroni negli orbitali σ_{1s} e σ^*_{1s} non danno alcun contributo netto al legame (2 elettroni leganti e 2 elettroni antileganti). Cio' e' in accordo con quanto gia' visto a proposito della semplice teoria di Lewis: solo gli elettroni di valenza degli atomi vengono coinvolti nella formazione dei legami (sono quelli meno fortemente legati agli atomi); gli elettroni dei gusci interni hanno energie troppo basse (cioe' sono legati molto fortemente agli atomi)**

Esempio 54 *Molecole biatomiche omonucleari di atomi del tipo $2s^2\,2p^x$.*

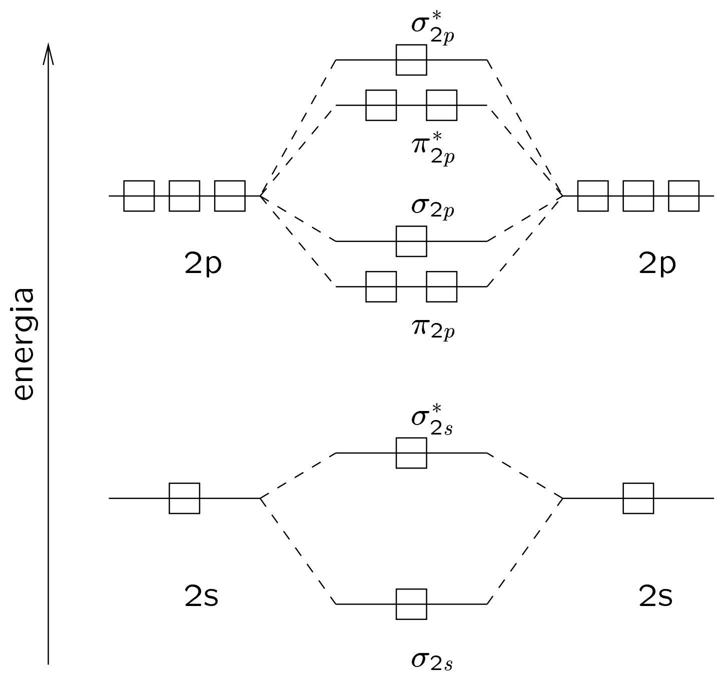
Tralasciando gli elettroni $1s$, si avranno orbitali molecolari dalla combinazione degli orbitali atomici $2s$ e $2p$.

La combinazione degli orbitali $2s$ produrra' due orbitali molecolari di tipo σ, uno a carattere legante e uno a carattere antilegante.

Nella combinazione degli orbitali $2p$ bisogna distinguere gli orbitali atomici di simmetria σ da quelli di simmetria π: ci sono due orbitali $2p$ di simmetria σ, uno su ciascun atomo, orientati lungo l'asse internucleare. Essi danno origine a due orbitali molecolari σ_{2p} e σ^*_{2p}. Ci sono inoltre quattro orbitali $2p$ di simmetria π, due per atomo, orientati perpendicolarmente fra di loro e all'asse internucleare: dalla loro combinazione si ottengono 4 orbitali molecolari: due orbitali molecolari leganti π_{2p} e due orbitali molecolari antileganti π^*_{2p}.

La sequenza di orbitali molecolari che si ottiene dovrebbe essere, in ordine di energia crescente: $\sigma_{2s}\,\sigma^*_{2s}\,\sigma_{2p}\,\pi_{2p}\,\pi^*_{2p}\,\sigma^*_{2p}$.

Tuttavia, la differenza di energia fra gli orbitali $2s$ e quelli $2p$ disposti lungo l'asse di legame (e quindi aventi la simmetria opportuna per combinarsi con gli orbitali $2s$) e' tale da consentire la loro combinazione; questo complica lo schema visto: i calcoli mostrano che per gli elementi piu' leggeri fino all'azoto (compreso) la sequenza energetica degli orbitali molecolari viene alterata leggermente $\sigma_{2s}\,\sigma^*_{2s}\,\pi_{2p}\,\sigma_{2p}\,\pi^*_{2p}\,\sigma^*_{2p}$



$$
\begin{array}{llllll}
B_2 & (\sigma_{2s})^2 & \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 & (\pi_{2p})^2 & & \\
C_2 & (\sigma_{2s})^2 & \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 & (\pi_{2p})^4 & & \\
N_2 & (\sigma_{2s})^2 & \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 & (\pi_{2p})^4 & (\sigma_{2p})^2 & \\
O_2 & (\sigma_{2s})^2 & \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 & (\sigma_{2p})^2 & (\pi_{2p})^4 & \left(\pi^*_{2p}\right)^2 \\
F_2 & (\sigma_{2s})^2 & \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 & (\sigma_{2p})^2 & (\pi_{2p})^4 & \left(\pi^*_{2p}\right)^4
\end{array}
$$

Alla luce di quanto detto, si puo' descrivere la configurazione elettronica delle molecole B_2 C_2 N_2 O_2 F_2:

$$
\begin{array}{ll}
B_2 & (\sigma_{2s})^2 \ \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 \ (\pi_{2p})^2 \\
C_2 & (\sigma_{2s})^2 \ \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 \ (\pi_{2p})^4 \\
N_2 & (\sigma_{2s})^2 \ \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 \ (\pi_{2p})^4 \ (\sigma_{2p})^2 \\
O_2 & (\sigma_{2s})^2 \ \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 \ (\sigma_{2p})^2 \ (\pi_{2p})^4 \ \left(\pi^*_{2p}\right)^2 \\
F_2 & (\sigma_{2s})^2 \ \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 \ (\sigma_{2p})^2 \ (\pi_{2p})^4 \ \left(\pi^*_{2p}\right)^4
\end{array}
$$

Da notare come l'ordine di legame che si deriva da queste configurazioni sia lo stesso che si puo' ricavare dalla formulazione di Lewis (per N_2, O_2 F_2, mentre la descrizione di B_2 e C_2 con il formalismo di Lewis e' problematica). Le energie e le lunghezze di legame determinate sperimentalmente per queste molecole sono in perfetto accordo con gli ordini di legame.

La teoria MO e le proprieta' magnetiche.

- Uno dei maggiori punti di forza della teoria MO rispetto alla VB sta nella capacita' della teoria MO di spiegare le proprieta' magnetiche di alcuni composti, non giustificabili con la teoria VB.

- Lo spin elettronico (caratterizzato dal numero quantico di spin m_S) rende gli elettroni assimilabili a dei magneti. Le proprieta' magnetiche degli elettroni possono essere messe in evidenza dalla presenza di forti campi magnetici esterni. Come il campo magnetico terrestre orienta l'ago di una bussola, un forte campo magnetico forza lo spin elettronico ad una particolare orientazione.

- In molte sostanze, tutti gli elettroni sono accoppiati in orbitali molecolari con spin antiparallelo. Cio' vanifica l'effetto dei campi magnetici esterni, poiche' gli spin elettronici si annullano a coppie. Tali sostanze vengono dette **diamagnetiche**.

- In altre sostanze, sono presenti elettroni spaiati. Questi elettroni possono reagire a un campo magnetico esterno e le sostanze contenenti elettroni spaiati vengono dette **paramagnetiche**.

- Nelle sostanze paramagnetiche, l'effetto di un campo magnetico esterno cessa quando il campo magnetico viene rimosso. In altre sostanze, dette **ferromagnetiche**, il magnetismo perdura anche dopo la rimozione del campo esterno.

- La struttura elettronica dell'ossigeno secondo la teoria VB non prevede elettroni spaiati: quindi la teoria VB non e' in grado di spiegare il paramagnetismo sperimentalmente osservato per questo elemento.

- Secondo la teoria MO, invece, la configurazione elettronica della molecola di ossigeno e' $(\sigma_{2s})^2 \left(\sigma^*_{2s}\right)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 \left(\pi^*_{2p}\right)^2$. I due elettroni a piu' alta energia sono spaiati per la regola di Hund (ricordare che ci sono due orbitali π^*_{2p} e quindi i due elettroni si disporranno uno per orbitale con spin parallelo). Quindi, la teoria MO prevede correttamente il paramagnetismo della molecola di ossigeno. La previsione e' quantitativa, oltre che qualitativa, dal momento che si puo' sperimentalmente verificare che il paramagnetismo dell'ossigeno corrisponde a 2 elettroni spaiati.

La teoria MO e' anche utile per lo studio dell'interazione della radiazione elettromagnetica con le sostanze.

- In analogia con quanto detto per le configurazioni elettroniche degli atomi, il riempimento degli orbitali ad energia crescente fino all'impiego di tutti gli elettroni di valenza determina quello che viene detto lo **stato fondamentale** della molecola.

- In generale, rimangono altri orbitali molecolari non occupati ad energia piu' elevata: la promozione di elettroni in questi orbitali risulta in un cosiddetto **stato eccitato**.

- Per la creazione di uno stato molecolare eccitato, un elettrone deve compiere una **transizione** dall'orbitale molecolare occupato nello stato fondamentale ad un orbitale molecolare libero a piu' alta energia.

- L'energia necessaria per tale transizione puo' venire ceduta all'elettrone da una radiazione elettromagnetica di opportuna frequenza. Se la differenza in energia fra lo stato eccitato e quello fondamentale e' ΔE, allora la frequenza della radiazione elettromagnetica necessaria si ricava dalla relazione di Plank:
$$\Delta E = h\nu$$
L'energia acquistata dall'elettrone in un urto con un fotone consente al primo di "saltare" ad uno dei livelli energetici eccitati.

- Se si illumina un campione di sostanza con una radiazione monocromatica (cioe' costituita da una sola frequenza) e si riporta in grafico la frazione di radiazione assorbita in funzione della frequenza, si ottiene un andamento che presentera' dei picchi in corrispondenza a quelle frequenze che soddisfano le condizioni per una transizione elettronica. Tale diagramma viene detto **spettro di assorbimento**.

- Gli spettri di assorbimento sono estremamente utili per l'indagine dei livelli energetici (orbitali molecolari) accessibili agli elettroni in una molecola

Termodinamica: definizioni

- La **termodinamica** si occupa delle varie forme di energia e della loro interconversione.

- L'unita' di misura dell'energia nel sistema internazionale e' il Joule ($1\ J = 1\ kg\ m^2/s^2$)

- Sistema: porzione di materia o di spazio idealmente separata dal resto dell'universo e delimitata da confini definiti. Il sistema e' cio' che costituisce l'oggetto di studio. Es: un gas racchiuso in un recipiente, un liquido in un contenitore, reagenti contenuti in un reattore etc.

- Ambiente: tutto cio' che non e' sistema e che lo circonda. Sinonimo: "resto dell'universo".

- Stato: e' definito da un set di valori di tutte le proprieta' misurabili di un sistema che lo descrivono completamente. Es: come vedremo, un gas (ideale) racchiuso in un contenitore e' completamente descritto dai valori delle seguenti proprieta': temperatura, volume e pressione. Uno stato di questo sistema e' definito da un certo set di valori per queste tre proprieta'.

- Stato di equilibrio termodinamico: e' uno stato in cui i valori delle proprieta' caratteristiche di un sistema non variano nel tempo.

- Cambiamento di stato o processo termodinamico: trasformazione in cui un sistema passa da uno stato di equilibrio termodinamico ad un altro. Esempio: la compressione o espansione di un gas racchiuso in un cilindro con pistone; oppure una reazione chimica che avviene in un reattore.

- Funzioni di stato: sono grandezze di un sistema termodinamico che dipendono solo dal suo stato. La variazione di una funzione di stato in un processo termodinamico **non** dipende da come il processo viene fatto avvenire, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale. Ad esempio, il volume e' una tipica funzione di stato: se un gas racchiuso in un cilindro con pistone si espande dal volume V_1 al volume V_2, la variazione di volume ($\Delta V = V_2 - V_1$) e' la stessa sia che il processo consista in una espansione continua da V_1 fino a V_2, sia che il gas si espanda prima fino ad un volume $V_3 > V_2$ e poi venga compresso al valore finale V_2.

- Lavoro (meccanico). Quando una forza applicata ad un oggetto sposta il suo punto di applicazione compie un lavoro. Esempio: se spostiamo un peso trascinandolo sul pavimento, la forza da noi applicata sposta il suo punto di applicazione e compie un lavoro.

- Quantitativamente il lavoro e' dato dal prodotto scalare fra la forza e il suo spostamento (da notare che forza e spostamento sono grandezze vettoriali):

  $$W = \vec{F} \times \vec{r} = |\vec{F}||\vec{r}| \cos\theta$$

  Se $\theta = 0$, cioe' lo spostamento avviene nella stessa direzione della forza, allora il lavoro e' positivo; se $\theta = \pi$, cioe' lo spostamento avviene in direzione opposta a quella della forza, allora il lavoro e' negativo. Esempio: se facciamo scivolare un peso lungo un piano inclinato trattenendolo da dietro, allora la forza da noi esercitata "punta" in salita, mentre il suo punto di applicazione (il peso) si muove in discesa: compiamo del lavoro negativo.

- Lavoro di volume. E' una forma di lavoro meccanico particolarmente importante in chimica. Consideriamo un gas racchiuso in un cilindro con pistone: se lo comprimiamo a pressione costante, la pressione da noi esercitata P_{est} provoca un abbassamento del pistone ΔL; se l'area della sezione del cilindro e' A, il lavoro compiuto dall'ambiente (noi) sul sistema e':

  $$W = -F_{est}\Delta L = -P_{est}A\Delta L = -P_{est}\Delta V$$

  dove ΔV e' la variazione di volume del sistema.

- Il segno negativo deriva dal fatto che il lavoro fatto da F_{est} deve risultare positivo per una compressione (forza e spostamento hanno la stessa direzione) e negativo per un'espansione (forza e spostamento hanno direzioni opposte). Siccome ΔV e' la variazione di volume **del sistema**, allora, per una **compressione**, si ha $\Delta V < 0$ e quindi il segno negativo rende il lavoro positivo, come deve essere.

- Calore: energia che viene scambiata fra due sistemi a diversa temperatura. Se un sistema viene posto a contatto termico con un altro sistema a temperatura diversa, allora si ha un trasferimento di energia sotto forma di calore dal sistema a temperatura piu' elevata a quello a temperatura minore, fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura, cioe' l'equilibrio termico.

- Il calore e' una forma di energia e quindi si misura in J. Tuttavia, un'unita' di misura molto usata e' anche la caloria, cal, definita come la quantita' di calore necessaria per riscaldare 1.0 g di acqua da 14.5 C a 15.5 C; per la conversione tra cal e J:
$$1\ cal = 4.184\ J$$

- Il calore scambiato da un sistema dipende dalla sua **capacita' termica**, definita come la quantita' di calore necessaria per produrre una variazione unitaria di temperatura in un'unita' di massa del sistema. Dalla definizione, segue che la capacita' termica si calcola come:
$$\begin{aligned} C &= \frac{\frac{\text{calore}}{\text{variaz. di temperatura}}}{\text{massa del sistema}} \\ &= \frac{\text{calore}}{\text{variaz. di temperatura} \times \text{massa del sistema}} \end{aligned}$$

- Nella definizione della capacita' termica, l'unita' di misura per la temperatura e' sempre il Kelvin. A seconda dell'unita' di misura usata per esprimere la massa del sistema, si ha la capacita' termica specifica (g) o molare (mol).

- Nota la capacita' termica di un sistema, e' possibile conoscere il calore scambiato (note la massa e la variazione di temperatura):
$$\text{calore} = C \times \text{variaz. di temperatura} \times \text{massa del sistema}$$
Ad esempio, per portare 25 g di Fe (capacita' termica specifica 0.451 $J/(g\ K)$) da 298 K a 398 K, occorrera' fornire al Fe (il sistema) una quantita' di energia sotto forma di calore pari a $0.451 \times 25 \times (398 - 298) = 1127.5\ J$.

- La variazione di temperatura di un sistema puo' essere positiva o negativa, a seconda che la temperatura finale sia maggiore o minore di quella iniziale, rispettivamente. Ne segue che il calore scambiato $q = C\,\Delta T\,m$ e' una quantita' algebrica:

$T_{\text{finale}} > T_{\text{iniziale}}$	il sistema assorbe calore	$q > 0$
$T_{\text{finale}} < T_{\text{iniziale}}$	il sistema cede calore	$q < 0$

- In genere si trova che il calore scambiato da un sistema e' diverso a seconda che il processo avvenga a pressione o a volume costante. Per questo, si definiscono due tipi di capacita' termica:

  $C_V = \frac{q_V}{m\Delta T}$ capacita' termica a volume costante (ad esempio un gas racchiuso in un recipiente rigido)

  $C_P = \frac{q_P}{m\Delta T}$ capacita' termica a pressione costante (ad esempio un gas racchiuso in un cilindro con pistone libero di muoversi)

- Bilanci termici.
  Quando due sistemi a diversa temperatura vengono posti in contatto termico, si ha un trasferimento di calore dal sistema a temperatura piu' elevata a quello a temperatura minore, fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura. Se il sistema 1 e' a temperatura piu' elevata del sistema 2, il calore verra' ceduto dal sistema 1 al sistema 2 e, in assenza di dispersioni, deve valere:

$$\begin{aligned} q_1 &= -q_2 \\ C_1\,(T_{eq} - T_1)\,m_1 &= -C_2\,(T_{eq} - T_2)\,m_2 \end{aligned}$$

- In generale, calore e lavoro **non** sono funzioni di stato, cioe' pur restando fissi lo stato iniziale e quello finale, il lavoro compiuto sul e il calore scambiato dal sistema dipendono dal particolare percorso seguito. Il **primo principio della termodinamica** afferma che, pur non essendo lavoro e calore funzioni di stato, la loro somma e' espressa dalla variazione di una funzione di stato. Tale funzione di stato prende il nome di **energia interna**. Quindi, in base a quanto detto per le funzioni di stato in generale, la formulazione matematica del primo principio e':

  $$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$$

  dove q e' il calore scambiato **dal** sistema (e quindi sara' positivo se viene assorbito e negativo se viene ceduto) e w e' il lavoro compiuto dall'ambiente **sul** sistema (ad esempio, per un gas in un cilindro con pistone, si avra' $w = -P_{est}\Delta V$).

- L'energia interna e' l'energia posseduta "intrinsecamente" da un sistema termodinamico e a livello microscopico e' data dalla somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le particelle che lo costituiscono.

- In pratica, il primo principio afferma che l'energia non puo' essere ne' creata ne' distrutta. Ad esempio, se un gas assorbe calore ($q > 0$), si espande, cioe' compie un lavoro sull'ambiente (e quindi il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema e' negativo, $w < 0$): il primo principio mantiene il bilancio energetico di questo processo, nel senso che tutta l'energia assorbita sotto forma di calore e non riapparsa come lavoro di espansione, non e' scomparsa, ma e' andata ad incrementare l'energia interna del gas.

- Da notare che il primo principio definisce solo la **variazione** di energia interna; l'energia interna **assoluta** di un sistema non e' determinabile.

L'entalpia.

- In generale il calore scambiato in un processo dipende da come il processo viene fatto avvenire (cioe', come abbiamo detto, il calore non e' funzione di stato).

- Tuttavia, e' possibile definire una funzione di stato la cui variazione durante un processo e' pari al calore scambiato se il processo e' condotto **a pressione costante** e **l'unico tipo lavoro compiuto e' quello di volume**.

- Tale funzione di stato si chiama **entalpia** (H) e la sua definizione e':

  $$H = E + PV$$

  dove E e' l'energia interna e P e V sono rispettivamente la pressione e il volume del sistema (H e' funzione di stato perche' definita in termini di funzioni di stato: E, P, V).

- Per verificare la relazione fra ΔH e q sotto le condizioni dette sopra, indicati con 1 ed 2 lo stato iniziale e quello finale, si ha:

  $$\Delta H = H_2 - H_1 = E_2 + P_2V_2 - (E_1 + P_1V_1) = \Delta E + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

  Se l'unico tipo di lavoro compiuto e' quello di volume, allora: $\Delta E = q - P_{est}\Delta V$. Inoltre, se il processo e' avvenuto a pressione costante, allora: $P_1 = P_2 = P_{est}$ (da notare che l'ultima uguaglianza segue dal fatto che il processo avviene fra due stati di equilibrio in cui, quindi, la pressione P esercitata **dal** sistema sull'ambiente e' uguale alla pressione P_{est} esercitata **dall'** ambiente sul sistema). Tenendo conto di questi risultati si ha:

  $$\Delta H = q - P_{est}\Delta V + P_{est}\Delta V = q_P$$

  dove l'indice P in q_P serve a ricordare che questo risultato e' valido solo se il processo avviene a pressione costante.

- E' importante realizzare che la variazione di entalpia resta definita per **qualsiasi** processo, ma solo se il processo avviene a P costante e con solo lavoro di volume tale variazione e' uguale al calore scambiato.

- Una reazione chimica e' un processo termodinamico in cui lo stato iniziale e' rappresentato dai reagenti e lo stato finale dai prodotti. Conseguentemente, la variazione di entalpia per una reazione chimica e' data da:

$$\begin{aligned} \text{REAGENTI} &= \text{PRODOTTI} \\ \Delta H &= H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \end{aligned}$$

- L'entalpia e' una grandezza **estensiva**, cioe' e' proporzionale alla massa del sistema. Per questo motivo viene spesso riportata la variazione di entalpia molare, cioe' il ΔH per mole (di prodotti o di eventi reattivi). Le unita' di misura del ΔH molare sono quindi J/mol

- Moltissime reazioni vengono fatte avvenire in un recipiente aperto: chiaramente tali reazioni sono processi che avvengono a pressione costante (la pressione atmosferica) e con solo lavoro di volume (se il volume occupato dai prodotti e' diverso da quello occupato dai reagenti). Per quanto visto, il calore scambiato durante tali processi coincide con la variazione di entalpia

- Va notato che, analogamente al caso dell'energia interna, e' possibile conoscere solo la **variazione** di entalpia per una reazione; non e' invece possibile conoscere il **valore assoluto** dell'entalpia dei reagenti o dei prodotti

- Se una reazione avviene (a pressione costante) con assorbimento di calore, allora si ha $\Delta H = q_P > 0$ e la reazione si dice **endotermica**; se invece la reazione avviene con produzione di calore, allora $\Delta H = q_P < 0$ e la reazione si dice **esotermica**.

- Siccome l'entalpia e' una funzione di stato, la variazione di entalpia per una data reazione chimica e' uguale a quella per la sua inversa, cambiata di segno.
  Esempio:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -285.8\ kJ/mol$$
$$H_2O_{(l)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H = 285.8\ kJ/mol$$

- La variazione di entalpia per una reazione che avvenga a pressione costante dipende dalla pressione e dalla temperatura. Per poter confrontare la variazione di entalpia per diverse reazioni si fa spesso riferimento alle **condizioni standard**, che si hanno quando reagenti e prodotti di una reazione sono nei loro stati standard.

- Lo stato standard di un composto consiste nel composto puro alla pressione di 1 atm. La definizione di stato standard non prescrive una data temperatura, che quindi deve essere esplicitamente dichiarata. Di solito il valore riportato sulle tabelle e' 298 K.

- La variazione di entalpia per una reazione che avvenga in condizioni standard si indica di solito col simbolo ΔH° e si riferisce alla trasformazione dei reagenti in condizioni standard nei prodotti in condizioni standard.
  Ad esempio, la variazione di entalpia standard a 298 K per la reazione:

$$PCl_{3(l)} + Cl_{2(g)} = PCl_{5(s)}$$

  e' $-123.8\ kJ/mol$. Questo e' il calore che si sviluppa (il segno e' negativo) quando una mole di PCl_3 liquido e Cl_2 gassoso alla pressione di 1 atm si trasformano in una mole di PCl_5 solido alla pressione di 1 atm.

- La variazione di entalpia che si ha quando una mole di un composto si forma in condizioni standard a partire dagli elementi costituenti viene chiamata **entalpia molare standard di formazione** e viene indicata col simbolo ΔH_f°.
  Esempio:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_f^\circ = -285.8\ kJ/mol$$

- L'entalpia molare standard di formazione e' stata determinata per moltissimi composti. Chiaramente, per come e' definita, l'entalpia molare standard di formazione degli elementi puri e' nulla.

- Va osservato che, a dispetto di come viene chiamata, l'entalpia molare standard di formazione **non** e' un valore assoluto di entalpia, ma la **variazione** di entalpia in condizioni standard per una particolare reazione (quella di formazione, per l'appunto)

- La legge di Hess.
  Siccome l'entalpia e' una funzione di stato, la sua variazione per una reazione dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale. Questo significa che se una reazione e' data dalla somma di piu' reazioni "parziali", la variazione di entalpia per la reazione globale e' la somma delle variazioni di entalpia per ogni singola reazione componente.

- **Esempio 55**

$$\begin{array}{rcll} \frac{1}{4}P_4 + \frac{3}{2}Cl_2 & = & PCl_3 & \Delta H_f^\circ = -319.7\ kJ/mol \\ PCl_3 + Cl_2 & = & PCl_5 & \Delta H^\circ = -123.8\ kJ/mol \\ \hline \frac{1}{4}P_4 + \frac{5}{2}Cl_2 & = & PCl_5 & \Delta H_f^\circ = -443.5\ kJ/mol \end{array}$$

- La legge di Hess e' utile per calcolare la variazione di entalpia per una reazione se si puo' scomporla in una serie di reazioni la cui variazione di entalpia sia nota.

- Inoltre, sempre come conseguenza della legge di Hess, la variazione di entalpia per una reazione qualsiasi puo' sempre essere scritta in termini delle entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti:

$$r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots = p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots$$

$$\Delta H = \sum p_i \left(\Delta H_f\right)_{P_i} - \sum r_i \left(\Delta H_f\right)_{R_i}$$

- Per ottenere questa relazione, e' sufficiente scrivere la reazione in esame come somma delle reazioni di formazione di ciascun partecipante. Le reazioni di formazione relative ai reagenti vanno scritte in senso inverso (e quindi la variazione di entalpia ad esse relativa va cambiata di segno). Ciascuna reazione di formazione va inoltre moltiplicata per un opportuno fattore, in modo che i coefficienti stechiometrici che si ottengono per la reazione complessiva siano corretti.

Esempio 56

$$\begin{array}{lcll}
C_{(s)} + O_{2(g)} & = & CO_{2(g)} & \times 6 \\
H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} & = & H_2O_{(l)} & \times 3 \\
C_6H_{6(l)} & = & 6C_{(s)} + 3H_{2(g)} & \\
\hline
C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2}O_2 & = & 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} &
\end{array}$$

$$\Delta H = 6\left(\Delta H_f\right)_{CO_2} + 3\left(\Delta H_f\right)_{H_2O} - \left(\Delta H_f\right)_{C_6H_6}$$

- Molti elementi e composti sono gassosi a pressione e temperatura ambiente; molte reazioni producono o consumano gas. Lo studio delle proprieta' fisiche dei gas e' dunque importante.

- Le grandezze fisiche utili alla descrizione di un gas sono la pressione, il volume, la temperatura e il numero di moli del campione.

- La pressione e' definita in generale come la forza esercitata per unita' di area su una certa superficie in direzione normale ad essa. Quindi, la pressione si ottiene come:

$$P = \frac{F}{A}$$

  dove F e' il modulo della componente della forza perpendicolare alla superficie di area A

- L'unita' di misura SI della pressione e' il Pascal (Pa). Il Pascal e' un'unita' di misura derivata:

$$[P] = \frac{[F]}{[A]} = [\frac{ma}{l^2}] = [\frac{m\frac{l}{t^2}}{l^2}] = \frac{kg\frac{m}{s^2}}{m^2} = \frac{kg}{ms^2} = Pa$$

- Un'altra unita' di misura molto usata per la pressione e' l'atmosfera (atm). L'atmosfera e' definita come la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm. Tale pressione non dipende dalla sezione della colonna di mercurio, ma e' proporzionale alla sua altezza:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{hAd_{Hg}g}{A} = hgd_{Hg}$$

- Un sottomultiplo molto usato dell'atmosfera e' il torricelli ($torr$) o millimetro di mercurio ($mmHg$), definito come 1/760 di atmosfera.

- Le quattro grandezze che descrivono completamente un gas (temperatura, pressione, volume e numero di moli) non sono indipendenti, ma esiste una relazione che le lega. Tale relazione prende il nome di **equazione di stato**. Ne segue che, come abbiamo detto in precedenza, per descrivere lo stato termodinamico di una gas e' sufficiente specificare tre sole di esse.

- Si trova sperimentalmente che tutti i gas sono descritti dalla medesima equazione di stato, quando la pressione sia sufficientemente bassa.

- Si utilizza pertanto tale relazione per definire un modello di gas, che viene detto **gas ideale**. L'equazione di stato che definisce un gas ideale e':
$$PV = nRT$$

- Nell'equazione del gas ideale, P e' la pressione, V e' il volume, n e' il numero di moli e T e' la temperatura assoluta. R e' una costante detta "costante universale dei gas". Il suo valore numerico dipende dalle unita' di misura con cui si esprimono le altre grandezze:
$$R = 0.082 \, \frac{l \; atm}{mol \; K} = 8.314 \, \frac{J}{mol \; K}$$

- Il gas ideale **non** esiste, ma e' un concetto utilissimo, perche' tutti i gas tendono a comportarsi in modo ideale in un intervallo abbastanza ampio di pressione.

- Per un gas ideale in condizioni di equilibrio, una qualsiasi delle quattro grandezze caratteristiche puo' essere ricavata dall'equazione di stato, note le altre tre.

- La legge del gas ideale vale per ogni stato di equilibrio, per cui se un gas ideale compie una trasformazione fra due stati di equilibrio, i valori delle grandezze caratteristiche nei due stati di equilibrio sono correlati:
$$\begin{aligned} P_1V_1 &= n_1RT_1 \\ P_2V_2 &= n_2RT_2 \\ \frac{P_1V_1}{P_2V_2} &= \frac{n_1T_1}{n_2T_2} \end{aligned}$$

- La legge del gas ideale mette in relazione P, V, T, n nello stato iniziale e in quello finale di qualsiasi trasformazione. Per particolari trasformazioni, si ottengono delle semplificazioni:

$$\begin{aligned} PV &= \text{cost} \quad \text{a } n, T \text{ costanti} \\ \tfrac{P}{T} &= \text{cost} \quad \text{a } n, V \text{ costanti} \\ \tfrac{V}{T} &= \text{cost} \quad \text{a } n, P \text{ costanti} \end{aligned}$$

- La legge del gas ideale puo' essere equivalentemente espressa in funzione della densita' di un gas:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \frac{n}{V}RT \\ &= \frac{\frac{G}{M}}{V}RT \\ &= \frac{G}{MV}RT \\ &= \frac{d}{M}RT \end{aligned}$$

- Come si vede dalle relazioni su scritte, da misure di P, V, T di una massa nota di gas, si puo' ricavare la sua massa molare:

$$M = G\frac{RT}{PV}$$

- La legge dei gas ideali si puo' utilizzare per convertire una quantita' di gas espressa in unita' di volume nel corrispondente numero di moli (note la pressione e la temperatura) e viceversa. Cio' e' utile nei calcoli stechiometrici, quando una reazione chimica consuma e/o produce composti gassosi.

- La legge del gas ideale e' completamente indipendente dalla natura del gas (nel senso che e' obbedita da qualunque gas, purche' la pressione sia sufficientemente bassa). Ne segue che essa rimane valida anche per miscele di piu' gas: in tal caso, il numero di moli da usare e' la somma del numero di moli di tutti i componenti della miscela:

$$\begin{aligned} PV &= (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)RT \\ &= RT \sum_i n_i \end{aligned}$$

- La pressione totale esercitata da una miscela gassosa puo' essere suddivisa nei contributi dovuti a ciascun componente:

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V} \sum_i n_i \\ &= \sum_i n_i \frac{RT}{V} \\ &= \sum_i P_i \end{aligned}$$

  Il termine $P_i = n_i \frac{RT}{V}$ e' la pressione che il componente $i-$esimo eserciterebbe se occupasse **da solo** il volume V alla temperatura T: tale pressione si chiama **pressione parziale** del componente $i-$esimo.

- Dalla definizione di pressione parziale si ha:

$$\begin{aligned}
\frac{P_i}{P} &= \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V}\sum_i n_i} \\
&= \frac{n_i}{\sum_i n_i} \\
&= x_i
\end{aligned}$$

  dove x_i e' la frazione molare del componente $i-$esimo.

- Per quanto appena visto, la pressione parziale di un componente in una miscela si ottiene direttamente dalla sua frazione molare, nota la pressione totale della miscela: $P_i = x_i P$

- Inversamente, la pressione parziale di un gas in una miscela puo' essere vista come una misura della sua concentrazione

- La legge del gas ideale e' seguita con buona approssimazione da tutti i gas a pressioni sufficientemente basse. Tuttavia, a pressioni piu' elevate, si osservano delle deviazioni dal comportamento ideale.

- La pressione che un gas esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene e' dovuta agli urti delle molecole contro le pareti. A basse pressioni, la concentrazione del gas in molecole per unita' di volume e' bassa ($n/V = P/RT$) e quindi due molecole di gas si incontrano raramente.

- Ad alte pressioni, l'"affollamento" e' maggiore e gli incontri fra le molecole del gas sono piu' frequenti. Quando due molecole si incontrano, esercitano mutue forze di attrazione intermolecolari (che vedremo piu' in dettaglio in seguito): cio' fa si' che per un certo tempo, le due molecole restino associate:
$$X + X = X\text{—}X$$
La frequenza degli incontri e' proporzionale alla concentrazione dei due partners:
$$\begin{aligned} \boxed{\text{frequenza}} &\propto \boxed{\text{conc. di } X} \times \boxed{\text{conc. di } X} \\ &\propto \left(\frac{n}{V}\right)^2 \end{aligned}$$

- Le forze di attrazione intermolecolare diminuiscono la frequenza degli urti contro le pareti del recipiente e quindi la pressione esercitata dal gas risulta minore di quella "ideale".

- Un altro effetto provocato dalla pressione elevata di un gas e' in relazione al volume effettivamente disponibile.

- Le molecole del gas hanno un loro volume: tale volume diventa apprezzabile in confronto al volume del recipiente quando la densita' del gas in molecole per unita' di volume e' elevata (e cio' si verifica ad alte pressioni: $n/V = P/RT$).

- In tali condizioni, il volume "geometrico" misurabile per il gas e' in realta' maggiore del volume effettivamente disponibile, perche' parte del volume geometrico e' in realta' riempito dalle molecole.

- Esistono diverse equazioni di stato dei gas che cercano di tenere conto di questi aspetti di non idealita'. Una fra le piu' note e' l'equazione di Van der Waals:

$$\overbrace{\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right]}^{P_{ideale}}\overbrace{[V - bn]}^{V_{ideale}} = nRT$$

- Nell'equazione di Van der Waals, la pressione e il volume misurabili vengono corretti per gli effetti appena discussi, in modo che il prodotto della pressione corretta per il volume corretto sia ancora uguale al valore "ideale" (nRT).

- Si e' detto che ad alte pressioni, la pressione esercitata dal gas reale e' minore di quella che eserciterebbe un gas ideale a causa delle forze di attrazione intermolecolari. Per questo motivo, la pressione misurabile viene aumentata della quantita' $a(n/V)^2$, dove a e' un parametro che dipende dalla natura del gas e il termine $(n/V)^2$ esprime la dipendenza di questo effetto dalla frequenza di incontro fra le molecole del gas.

- Ad elevate pressioni, il volume occupato dalle molecole non puo' essere trascurato: per questo motivo, il volume misurabile ("geometrico") viene diminuito di una quantita' proporzionale al numero di molecole del gas (il termine bn). Anche il parametro b dipende dalla natura del gas e puo' essere interpretato come il volume occupato da una mole di gas. Una stima del parametro b e' fornita dalla misura del volume molare del composto allo stato liquido

- Le forze intermolecolari sono forze che si esercitano fra molecole e/o ioni: sono generalmente molto meno intense delle forze di legame intramolecolari (cioe' quelle che tengono uniti gli atomi di una molecola), ma determinano una serie di importanti proprieta' macroscopiche della materia.

- Le forze intermolecolari agiscono in tutti gli stati di aggregazione della materia; tuttavia, nei gas, sono di gran lunga meno importanti che nei liquidi o nei solidi, perche' l'energia cinetica delle molecole di un gas e' di gran lunga maggiore dell'energia coinvolta nelle interazioni intermolecolari.

- Viceversa, nei liquidi e nei solidi, l'energia di interazione intermolecolare rappresenta una frazione considerevole dell'energia totale delle molecole.

- L'energia cinetica delle molecole dipende dalla temperatura, aumentando con essa. Se un gas viene raffreddato, la sua temperatura diminuisce e cosi' pure l'energia cinetica delle molecole. Le forze intermolecolari, invece, non dipendono dalla temperatura e quindi, man mano che il gas viene raffreddato, aumentano di importanza. Quando la temperatura e' divenuta sufficientemente bassa da far si' che l'energia cinetica delle molecole non sia piu' in grado di farle sfuggire alle loro interazioni reciproche, il gas condensa e si trasforma in liquido.

- La principale differenza fra un liquido e un gas consiste nella distanza media fra le molecole: in un gas l'energia cinetica delle molecole e' tale da consentire loro di muoversi liberamente in tutto lo spazio disponibile; viceversa, in un liquido, le molecole sono "prigioniere" delle reciproche forze attrattive, che impediscono loro di allontanarsi le une dalle altre.

- In un liquido, pur non potendo allontanarsi le une dalle altre, le molecole possiedono comunque una ampia liberta' di movimento. La struttura di un liquido rimane ampiamente disordinata.

- Se un liquido viene raffreddato, l'energia cinetica delle molecole diminuisce ulteriormente: cio' avviene fino a che l'energia cinetica delle molecole diventa piccola in confronto all'energia dovuta alle forze intermolecolari. A questo punto la liberta' di movimento viene drasticamente limitata e le molecole rimangono bloccate in posizioni fisse e regolari dalle forze intermolecolari: il liquido solidifica.

- La struttura di un solido presenta un ordine a lungo raggio: le forze intermolecolari determinano una disposizione tridimensionale regolare delle molecole o ioni che lo costituiscono.

- Tutte le forze intermolecolari sono di natura elettrostatica.

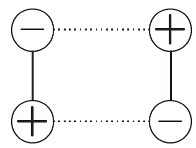
- Forze ione-dipolo.
Sono generalmente le forze intermolecolari piu' intense. Uno ione positivo (negativo) interagisce con una molecola polare venendo attratto dal polo negativo (positivo) del dipolo. L'interazione ione dipolo ha una grande importanza nelle soluzioni. Un tipico esempio e' l'idratazione degli ioni in soluzione acquosa.

- L'acqua e' una molecola polare e come tale interagisce con gli ioni. Uno ione positivo verra' circondato da un certo numero di molecole di acqua orientate con l'atomo di ossigeno (sul quale e' localizzata una frazione di carica negativa) verso lo ione; analogamente, uno ione negativo verra' circondato da molecole di acqua orientate con gli atomi di idrogeno (su cui e' localizzata una frazione di carica positiva) verso lo ione.

- Il processo di idratazione di uno ione e' generalmente esotermico: cio' significa che l'idratazione favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica. Ad esempio, la rottura del legame H—Cl nel cloruro di idrogeno e' un processo endotermico, che richiede un'energia di circa 1394 kJ/mol. Questo spiega come mai HCl puro non e' dissociato. Tuttavia, se si gorgoglia HCl in acqua, si ha una dissociazione completa. Cio' e' spiegato dal grande guadagno energetico che si ha quando gli ioni H^+ e Cl^- vengono idratati:

$$\begin{array}{rcll}
HCl_{(g)} & = & H^+{}_{(g)} + Cl^-{}_{(g)} & \Delta H = 1394\ kJ/mol \\
H^+{}_{(g)} & = & H^+{}_{(aq)} & \Delta H = -1090\ kJ/mol \\
Cl^-{}_{(g)} & = & Cl^-{}_{(aq)} & \Delta H = -364\ kJ/mol \\
\hline
HCl_{(g)} & = & H^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} & \Delta H = -60\ kJ/mol
\end{array}$$

- Forze dipolo-dipolo.
  Dati due dipoli elettrici, l'estremita' positiva di uno viene attratta dall'estremita' negativa dell'altro e viceversa. Lo stesso tipo di interazione si ha fra molecole polari.



- L'interazione dipolo-dipolo e' esotermica: cio' significa che bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo e' (in parte) il motivo per cui bisogna riscaldare (cioe' fornire energia ad) un solido polare per farlo fondere o un liquido polare per provocarne l'ebollizione.

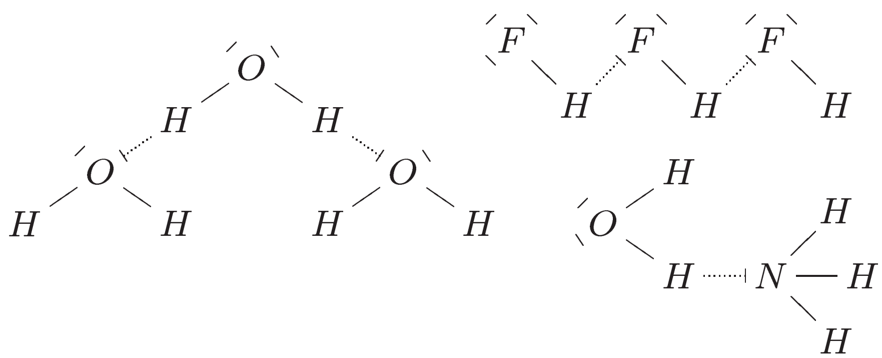
- La temperatura di fusione o di ebollizione di un composto e' un'indicazione di quanto intense sono le forze intermolecolari che tengono unite le molecole nella fase solida o liquida: una temperatura di fusione o ebollizione maggiore indica forze intermolecolari piu' intense.

- Sulla base di cio', c'e' da aspettarsi un aumento della temperatura di fusione o di ebollizione di un composto polare all'aumentare del momento di dipolo risultante delle sue molecole.

- L'interazione dipolo-dipolo si puo' instaurare anche fra molecole diverse e cio' spiega perche' alcuni composti si sciolgono in acqua, mentre altri sono insolubili. Ad esempio, il metanolo (CH_3OH) e' una molecola polare completamente solubile in acqua: cio' si spiega con la favorevole interazione dipolo-dipolo che si instaura fra le molecole di acqua e quelle di metanolo. D'altro canto, la benzina, costituita essenzialmente da molecole organiche apolari, e' notoriamente insolubile in acqua: le interazioni acqua-idrocarburo sono troppo deboli per poter rendere il processo energeticamente favorito.

- Il legame idrogeno.
  E' un tipo di interazione dipolo-dipolo particolarmente intensa e si verifica quando un atomo di idrogeno, legato ad un atomo molto piu' elettronegativo, interagisce con una coppia solitaria di un altro atomo di questo tipo.

- Nella maggior parte dei casi, si puo' avere formazione di legami idrogeno quando un atomo di idrogeno e' legato a un atomo di N, O o F. Infatti, questi tre elementi hanno un'elettronegativita' sufficientemente elevata e dispongono spesso di coppie solitarie nelle molecole in cui si trovano.



- Il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprieta' fisiche dell'acqua.
  Ad esempio, a causa del legame idrogeno, il punto di ebollizione dell'acqua (100 C) e' molto piu' alto di quello dei composti analoghi degli altri elementi del gruppo dell'ossigeno (H_2S, H_2Se, H_2Te), in cui la differenza di elettronegativita' fra il non metallo e l'idrogeno non e' cosi' elevata. Un analogo andamento si riscontra per la serie di composti XH_3, $X = N, P, As, Sb$ e HX, $X = F, Cl, Br, I$.

- Forze dipolo-dipolo indotto.
  Una molecola polare puo' indurre un momento di dipolo in una molecola apolare. Ad esempio, se una molecola di ossigeno si avvicina ad una molecola di acqua orientata verso di essa con l'atomo di ossigeno, la frazione di carica negativa presente su quest'ultimo respinge la nuvola elettronica della molecola di ossigeno e attira la carica positiva nucleare. Cio' determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarita'.

- La molecola di ossigeno polarizzata interagisce con la molecola di acqua polare come abbiamo gia' descritto parlando delle interazioni dipolo-dipolo.

- Le interazioni dipolo-dipolo indotto sono generalmente piu' deboli di quelle dipolo-dipolo, tuttavia, ad esempio, e' grazie ad esse che molti gas apolari (come O_2, N_2, CO_2) mostrano una discreta solubilita' in acqua.

- La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarita' per induzione si chiama **polarizzabilita'**.

- Siccome l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilita' con cui la nuvola elettronica viene deformata, e' logico aspettarsi che la polarizzabilita' aumenti all'aumentare delle dimensioni atomiche o molecolari. Infatti, quanto piu' gli elettroni sono distanti dal nucleo, tanto meno fortemente sono trattenuti da quest'ultimo e quindi tanto piu' facile sara' il loro spostamento sotto l'effetto di un campo elettrico.

- Anche uno ione puo' indurre un dipolo in una specie apolare con lo stesso meccanismo visto sopra.

- Forze dipolo indotto-dipolo indotto.
  Vengono anche dette forze di dispersione o forze di London e sono generalmente le forze intermolecolari meno intense.

- Sono originate da fluttuazioni momentanee nella distribuzione di carica in specie chimiche apolari: tali fluttuazioni determinano momenti di dipolo istantanei che a loro volta possono indurre momenti di dipolo in molecole vicine.

- Le forze di dispersione sono particolarmente importanti nei composti apolari. Grazie al loro contributo, ad esempio, lo iodio e' un solido a temperatura ambiente.

- Anche le forze di dispersione dipendono dalla polarizzabilita' di una specie chimica e quindi aumentano con le dimensioni atomiche o molecolari. Questo spiega come mai lo iodio e' un solido, il bromo e' un liquido e il cloro e' un gas a temperatura ambiente.

- Da sottolineare: in un certo composto o miscela di piu' composti possono essere contemporaneamente presenti tipi diversi delle interazioni intermolecolari elencate.

Equilibri di fase.

- Ricordiamo che una fase e' una porzione di materia omogenea in ogni sua parte (cioe' le sue proprieta' chimiche e fisiche non dipendono dal punto in cui vengono misurate)

- Un liquido, un gas o un solido sono delle fasi.

- Un solido riscaldato fonde e diventa liquido; un liquido riscaldato evapora e diventa gas.

- E' possibile trasformare una fase in un altra variando la pressione e/o la temperatura. Quando una fase viene trasformata in un'altra si parla di **transizione di fase**. Le principali transizioni di fase sono:

$$\text{solido} \quad \underset{\text{solidificazione}}{\overset{\text{fusione}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{liquido}$$

$$\text{liquido} \quad \underset{\text{condensazione}}{\overset{\text{evaporazione}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{gas/vapore}$$

$$\text{solido} \quad \underset{\text{deposizione}}{\overset{\text{sublimazione}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{gas/vapore}$$

- Ad ogni transizione di fase e' associata una corrispondente variazione di entalpia. Ad esempio, l'entalpia di evaporazione dell'acqua a 25 C e' 44.0 kJ/mol: cio' significa che per trasformare in vapore una mole di acqua liquida alla temperatura di 25 C bisogna fornire una quantita' di calore (a pressione costante) pari a 44.0 kJ.

$$H_2O_{(l)} + 44.0\, kJ \quad = \quad H_2O_{(g)}$$

- In una transizione di fase, si parte da una data fase (ad esempio un liquido) e, variando pressione e/o temperatura si arriva ad un'altra fase (ad esempio un gas). Lungo questo processo esiste una coppia di valori di pressione e temperatura per cui le due fasi coesistono in equilibrio.

L'equilibrio liquido-vapore.

- Poniamo dell'acqua in un recipiente chiuso in cui e' stato fatto preventivamente il vuoto. Manteniamo il sistema cosi' ottenuto a temperatura costante (figura).

- Con un manometro misuriamo come la pressione all'interno del recipiente varia nel tempo: la pressione aumenta dal valore nullo fino ad un valore determinato, e poi rimane costante (figura).

- In tali condizioni, il sistema si trova in uno stato di equilibrio termodinamico.

- La pressione osservata nel recipiente in condizioni di equilibrio e' dovuta ad una parte dell'acqua liquida che e' evaporata e viene detta **pressione di vapore**.

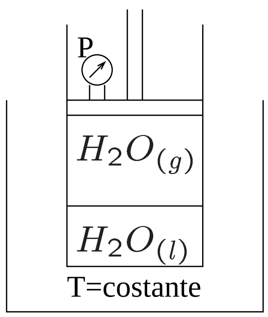
- La pressione di vapore dipende dalla temperatura a cui viene mantenuto il recipiente: maggiore e' la temperatura, e maggiore e' il valore finale della pressione di vapore (figura).

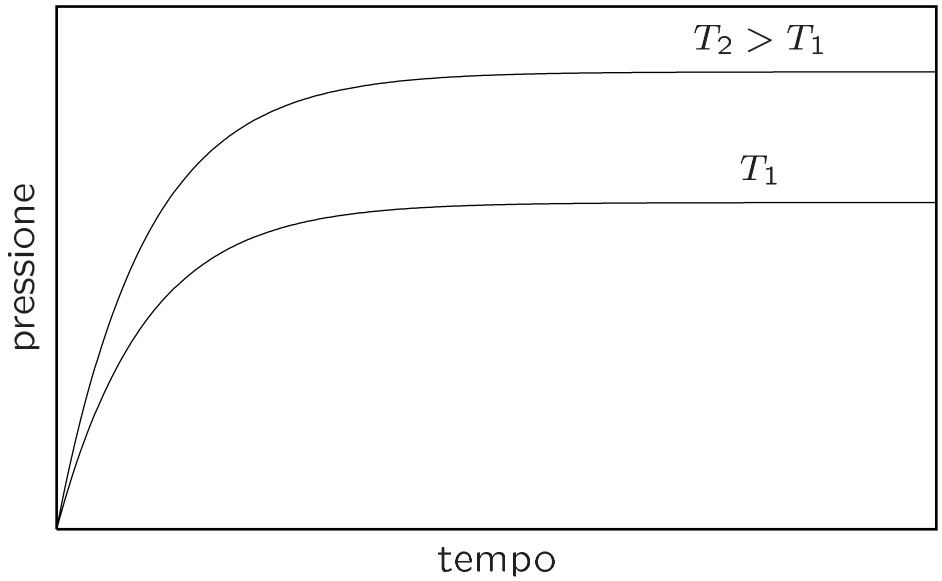
- Per ogni valore di temperatura, esiste un corrispondente valore di pressione di vapore all'equilibrio.

- E' interessante analizzare il raggiungimento dello stato di equilibrio di questo sistema a livello molecolare.

- Appena abbiamo introdotto l'acqua liquida nel recipiente, tutte le molecole sono nella fase liquida: esse possiedono una certa energia cinetica e si muovono caoticamente, pur restando "legate" le une alle altre dalle interazioni intermolecolari che abbiamo descritto in precedenza.

- E' importante realizzare che le molecole non hanno tutte la stessa energia: le energie molecolari sono distribuite statisticamente attorno ad un valore medio, determinato dalla temperatura a cui l'esperimento viene condotto.


P
$H_2O_{(g)}$
$H_2O_{(l)}$
T=costante


$T_2 > T_1$
T_1
pressione
tempo

- Per questo motivo, alcune delle molecole alla superficie del liquido hanno energia sufficiente per sfuggire alle forze di attrazione intermolecolari e passare cosi' nella fase vapore.

- Il numero di molecole che evaporano per unita' di tempo rappresenta la velocita' di evaporazione: tale velocita' dipende dalla temperatura ed e' costante a temperatura costante.

- Se il processo di evaporazione fosse l'unico ad avvenire, tutta l'acqua liquida posta nel recipiente evaporerebbe

- Tuttavia, le molecole passate in fase vapore possono essere catturate nuovamente dal campo di potenziale delle molecole in fase liquida: la probabilita' che cio' avvenga e' proporzionale alla concentrazione di molecole nella fase gassosa e quindi alla pressione, dato che $n/V = P/(RT)$ e $T =$ costante

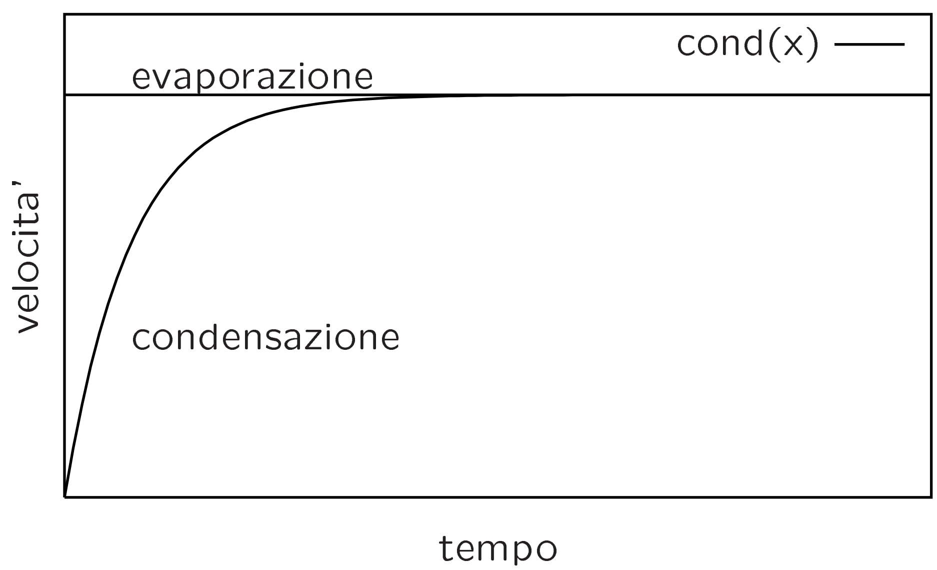
- Quindi, man mano che l'acqua evapora, la pressione della fase gassosa aumenta e cosi' pure la velocita' di condensazione.

- Si raggiunge **necessariamente** la situazione in cui la velocita' di condensazione eguaglia quella di evaporazione (figura).

- In tale situazione, nell'unita' di tempo, il numero di molecole che evaporano e' uguale a quello delle molecole che condensano: ne segue che il numero di molecole in fase gassosa rimane costante nel tempo e quindi la pressione non varia ulteriormente ($P = n \times RT/V$)

- Questo e' lo stato di equilibrio che si osserva macroscopicamente.

- La descrizione molecolare dell'equilibrio liquido-vapore illustra un concetto fondamentale della chimica: l'equilibrio dinamico.


cond(x)
evaporazione
condensazione
velocita'
tempo

- L'equilibrio statico della meccanica e' dovuto ad un annullamento della risultante di piu' forze: in un sistema meccanico all'equilibrio non c'e' movimento.

- In chimica, lo stato di equilibrio e' determinato dall'uguaglianza della velocita' di due processi inversi l'uno dell'altro (come il processo di evaporazione e quello di condensazione nell'esempio appena visto)

- Quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, le trasformazioni non si sono fermate, ma continuano alla stessa velocita' in direzioni opposte: nel caso dell'equilibrio liquido-vapore, si osserva che la pressione nel recipiente non varia piu' col tempo, ma cio' non significa che il passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa si e' arrestato; invece, evaporazione e condensazione continuano ad avvenire incessantemente, ma **alla medesima velocita'**

- La natura dinamica (e non statica) dell'equilibrio chimico fa si' che un sistema chimico all'equilibrio possa reagire ad una perturbazione raggiungendo spontaneamente un nuovo stato di equilibrio.

- Ad esempio, supponiamo che il recipiente contenente l'acqua liquida in equilibrio col suo vapore sia un cilindro con pistone. Cosa succede se improvvisamente aumentiamo il volume sollevando il pistone? (figura)

- All'equilibrio, la velocita' di condensazione era uguale a quella di evaporazione. L'aumento di volume provoca una diminuzione della pressione e della concentrazione nella fase vapore ($n/V = P/(RT)$). Cio', a sua volta, provoca una diminuzione della velocita' di condensazione (mentre la velocita' di evaporazione non varia, dipendendo solo dalla temperatura).

- Il sistema non e' piu' all'equilibrio: nell'unita' di tempo, il numero di molecole che condensano e' minore di quello delle molecole che evaporano

- In tale situazione si avra' un passaggio netto di molecole dalla fase liquida a quella vapore e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) aumentera' nel tempo.

- D'altro canto, l'aumento della concentrazione nella fase vapore provochera' un'accelerazione del processo di condensazione (la cui velocita' e' proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa)

- La velocita' di condensazione (e la pressione) aumentera' nel tempo finche' raggiungera' nuovamente il valore della velocita' di evaporazione: a questo punto il sistema e' di nuovo all'equilibrio

- In modo perfettamente analogo possiamo descrivere cio' che avviene se, mentre il sistema si trova in condizione di equilibrio, improvvisamente riduciamo il volume abbassando il pistone (figura).

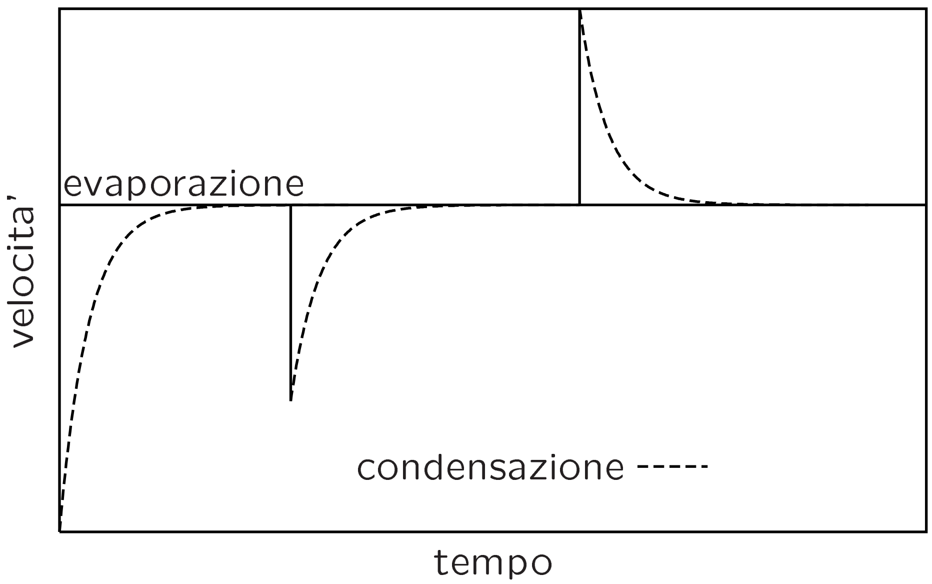
- Questa volta, la diminuzione di volume provoca un improvviso aumento della pressione e della concentrazione nella fase vapore ($n/V = P/(RT)$). Cio', a sua volta, provoca un aumento della velocita' di condensazione (mentre la velocita' di evaporazione resta sempre costante, perche' la temperatura e' costante)

- Il sistema non e' piu' all'equilibrio: nell'unita' di tempo, il numero di molecole che condensano e' maggiore di quello delle molecole che evaporano

- In tale situazione si avra' un passaggio netto di molecole dalla fase vapore a quella liquida e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) diminuira' nel tempo

- La diminuzione della concentrazione nella fase vapore provochera' un rallentamento del processo di condensazione (la cui velocita' e' proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa)

- La velocita' di condensazione (e la pressione) diminuira' nel tempo finche' raggiungera' nuovamente il valore della velocita' di evaporazione e a questo punto il sistema e' nuovamente all'equilibrio


evaporazione
velocita'
condensazione ------
tempo

- La semplice descrizione dell'equilibrio liquido vapore ora vista spiega anche la dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura. Si e' visto che la velocita' di evaporazione dipende solo dalla temperatura ed e' connessa con l'energia cinetica posseduta dalle molecole del liquido: maggiore e' la temperatura, maggiore e' l'energia cinetica media delle molecole e maggiore sara' il numero di molecole che riescono ad abbandonare la superficie del liquido nell'unita' di tempo.

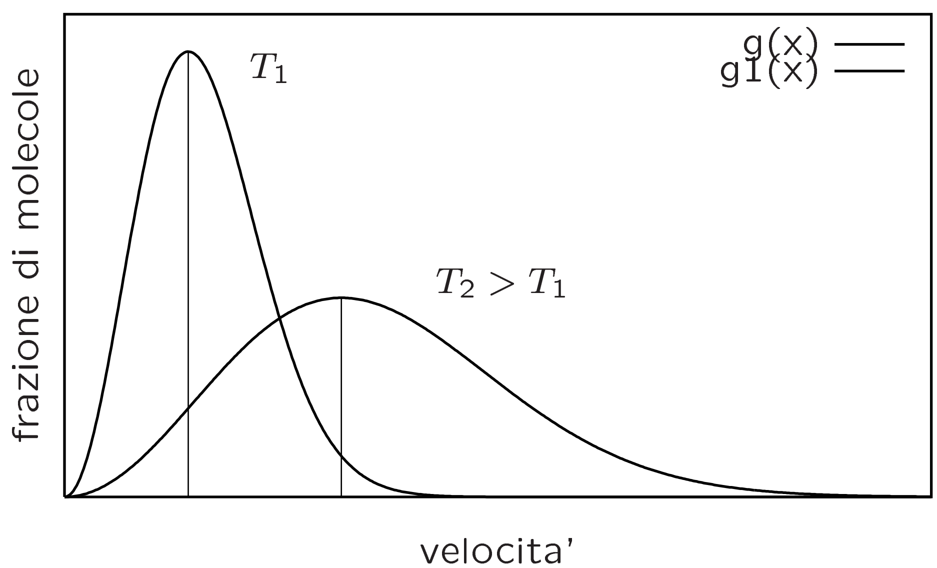
- Si e' anche visto che l'equilibrio viene raggiunto quando la velocita' di condensazione raggiunge il valore di quella di evaporazione.

- Supponiamo che il sistema si trovi in condizioni di equilibrio a una certa temperatura. Cosa accade se innalziamo improvvisamente la temperatura?

- A temperatura piu' elevata, l'energia cinetica media delle molecole nella fase liquida aumenta e di conseguenza aumenta la frazione di molecole che, nell'unita' di tempo, passano nella fase vapore (figura): subito dopo l'innalzamento della temperatura la velocita' di evaporazione e' quindi maggiore della velocita' di condensazione.

- Come gia' visto, cio' comporta che la concentrazione di molecole d'acqua nella fase vapore aumenti (perche', nell'unita' di tempo, si ha un passaggio **netto** di molecole dalla fase liquida alla fase vapore)

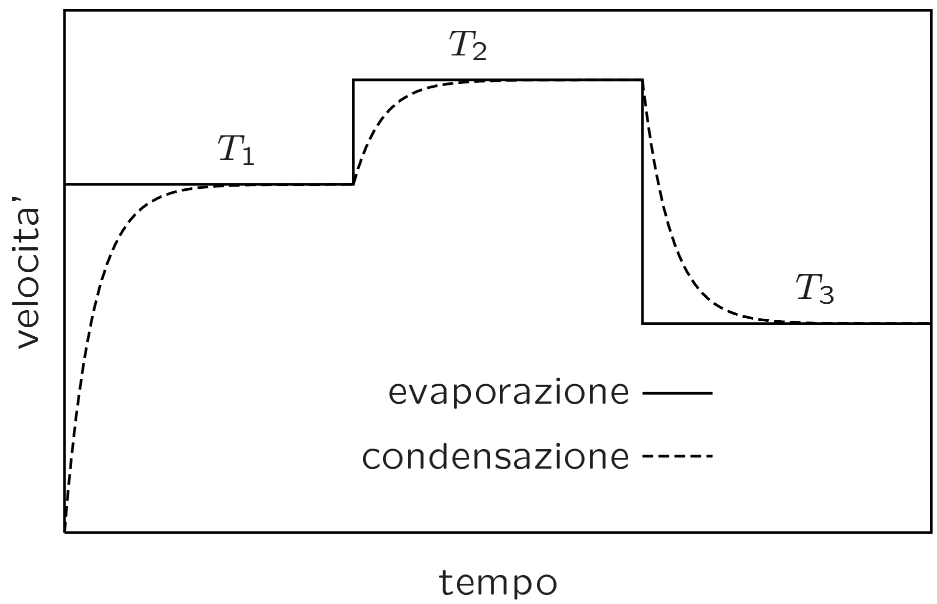
- Un aumento della concentrazione in fase vapore porta necessariamente ad un aumento della velocita' di condensazione ($v_{\text{condensazione}} \propto n/V = P/(RT)$): la velocita' di condensazione (e la pressione) continua ad aumentare fino a che raggiunge il valore (piu' elevato a causa dell'aumento di temperatura) della velocita' di evaporazione. A questo punto il sistema ha raggiunto un nuovo stato di equilibrio e la pressione del vapore e' aumentata (figura).


g(x)
g1(x)
T_1
$T_2 > T_1$
frazione di molecole
velocita'

- In modo identico si discute la reazione del sistema in oggetto ad un repentino abbassamento della temperatura.

- In questo caso, la velocita' di evaporazione diventa improvvisamente minore della velocita' di condensazione. Cio' implica che si abbia un passaggio netto di molecole di acqua dalla fase vapore alla fase liquida.

- D'altro canto, cio' porta a una diminuzione della concentrazione nella fase vapore e quindi ad una diminuzione della velocita' di condensazione: questo processo continua fino a che, **necessariamente**, la velocita' di condensazione ridiventa uguale a quella di evaporazione. Il sistema e' di nuovo all'equilibrio e la pressione del vapore e' diminuita (figura).


T_1
T_2
T_3
velocita'
evaporazione
condensazione
tempo

- La reazione del sistema liquido/vapore ai cambiamenti di volume o temperatura che abbiamo discusso illustra un principio generale che viene detto "**principio di LeChatelier**" o "**principio dell'equilibrio mobile**":

  > Quando un sistema che si trova in uno stato di equilibrio dinamico viene perturbato, esso raggiunge un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende ad annullare l'effetto della perturbazione.

- Il principio di Le Chatelier e' utilissimo perche' consente di prevedere in modo estremamente semplice la direzione in cui si evolve un sistema chimico inizialmente all'equilibrio in seguito ad una data perturbazione.

- Ridiscutiamo l'influenza di un cambiamento di volume o temperatura sul sistema liquido/vapore alla luce del principio di Le Chatelier.

- Se perturbiamo il sistema con un aumento di volume, ci dobbiamo aspettare che il sistema si evolva cercando di minimizzare tale perturbazione. Il modo che il sistema ha di annullare l'aumento di volume e' quello di produrre una certa quantita' di vapore per occupare lo spazio addizionale resosi disponibile. In effetti abbiamo visto prima che questo e' proprio cio' che avviene.

- Se la perturbazione e' un aumento di temperatura, cio' significa che del calore viene trasferito dall'ambiente al sistema. Secondo il principio di Le Chatelier, ci dobbiamo aspettare che il sistema si evolva cercando di consumare il calore introdotto. Cio' puo' avvenire se una certa quantita' di liquido evapora (infatti, il processo di evaporazione e' endotermico). Ritroviamo cosi' il risultato precedentemente ottenuto.

- Se il sistema all'equilibrio viene perturbato con una repentina diminuzione di volume, il principio di Le Chatelier prevede il raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio attraverso un processo che minimizzi la perturbazione. Il modo di vanificare la diminuzione di volume e' quello di condensare una parte del vapore "per ridurre l'affollamento causato dallo spazio ridotto": cio' e' in accordo con le conclusioni a cui eravamo precedentemente arrivati.

- Se, infine, la perturbazione consiste in una diminuzione di temperatura, cio' significa che del calore viene trasferito dal sistema all'ambiente circostante. Il principio di Le Chatelier prevede che il sistema tendera' a produrre del calore per contrastare la perdita dovuta alla perturbazione. In accordo con le precedenti considerazioni, si prevede la condensazione di una certa quantita' di vapore (la condensazione e' un processo esotermico).

Diagrammi di fase.

- Riconsideriamo l'esperimento dell'equilibrio liquido vapore. Abbiamo visto che, per ogni temperatura del bagno termostatico, si raggiunge una (e una soltanto) determinata pressione di equilibrio. Possiamo allora eseguire una serie di misure della pressione di equilibrio corrispondente a temperature via via minori a partire, ad esempio, dalla temperatura ambiente. Riportando le coppie di valori P, T cosi' ottenuti in un grafico otterremo un ramo di curva che rappresenta il luogo dei punti in cui acqua liquida e acqua vapore coesistono in equilibrio (figura).

- Continuando a diminuire la temperatura del termostato, si arrivera' al punto in cui l'acqua appena introdotta ghiaccia. Anche in questo caso, tuttavia, parte dell'acqua solida evaporera' per occupare il volume vuoto a disposizione generando una pressione di equilibrio con un meccanismo perfettamente analogo a quello che abbiamo discusso per l'equilibrio liquido vapore.

- Continuando ad eseguire misure a temperatura sempre piu' bassa, possiamo tracciare sul diagramma $P-T$ un secondo ramo di curva che rappresenta il luogo dei punti in cui acqua solida e acqua vapore coesistono in equilibrio (figura)

- Chiaramente questo secondo ramo di curva si ottiene come continuazione del primo (semplicemente, a un certo punto, l'acqua introdotta nel recipiente non resta piu' liquida, ma diventa ghiaccio): ne segue che, nel corso della diminuzione di temperatura, dobbiamo essere passati per una coppia di valori (P_T, T_T) in cui si ha coesistenza di acqua liquida, solida e gassosa in condizioni di equilibrio (figura). Tale punto nel piano P, T viene detto **punto triplo**.

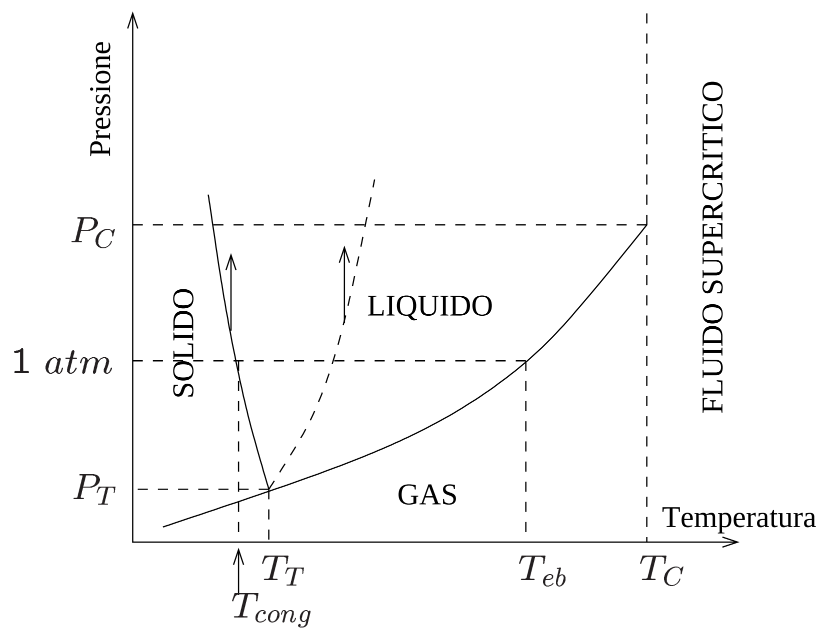
- Immaginiamo ora di portare la temperatura del termostato al valore del punto triplo (T_T): sul fondo del cilindro si trovera' dell'acqua liquida e del ghiaccio, mentre il resto del recipiente sara' occupato da acqua gassosa alla pressione P_T.

- Se in tali condizioni aumentiamo di poco la pressione sul pistone, il volume a disposizione dell'acqua gassosa diminuira' facendo aumentare la pressione dell'acqua gassosa fino al valore della pressione esterna. Se non succedesse nient'altro, il sistema avrebbe raggiunto un nuovo equilibrio. Tuttavia, abbiamo visto prima che un aumento di pressione della fase gassosa provoca un aumento della velocita' di condensazione: ne segue che la pressione dell'acqua gassosa all'interno del cilindro non resta al valore aumentato, ma tendera' a diminuire poiche' si avra' un passaggio netto di acqua dalla fase gassosa a quelle condensate (liquida e solida)

- Siccome la pressione esterna rimane sempre costante al valore di poco superiore a P_T, si conclude che **tutta** l'acqua gassosa condensera'. A questo punto la pressione esterna sara' bilanciata dalla pressione esercitata dalle fasi condensate (liquida e solida) e tutta l'acqua gassosa sara' scomparsa

- Se ora aumentiamo ancora la pressione, osserveremo che tutto il ghiaccio si sciogliera' e rimarra' solo acqua liquida. Per far ricomparire ghiaccio in equilibrio con acqua liquida a questa pressione maggiore dobbiamo diminuire la temperatura rispetto a T_T.

- Continuiamo ad aumentare la pressione e, per ogni valore di P, determiniamo il corrispondente valore di temperatura per cui acqua liquida e ghiaccio coesistono in equilibrio (acqua gassosa non ce n'e' piu' perche' il pistone e' ormai arrivato a contatto delle fasi condensate!): in questo modo possiamo tracciare sul diagramma $P-T$ un terzo ramo di curva che parte dal punto triplo e che rappresenta il luogo dei punti in cui si ha equilibrio fra acqua liquida e acqua solida (figura)



Pressione
P_C
$1\ atm$
P_T
SOLIDO
LIQUIDO
GAS
FLUIDO SUPERCRITICO
Temperatura
T_T
T_{cong}
T_{eb}
T_C

- I tre rami di curva sul piano $P-T$ ottenuti in questo esperimento costituiscono quello che si chiama un **diagramma di fase**, cioe', per quanto visto, un diagramma che mostra le coppie di valori di pressione e temperatura per cui si ha equilibrio fra le diverse fasi in cui puo' esistere una sostanza.

- (Nel caso piu' semplice) il diagramma di fase divide il piano $P-T$ in tre zone, delimitate dai tre rami di curva discussi: ciascun ramo rappresenta il luogo dei punti di equilibrio fra due fasi mentre in ciascuna regione del piano $P-T$, la temperatura e la pressione sono tali per cui solo una fase (solida, liquida o gassosa) puo' esistere in condizioni di equilibrio.

- La temperatura a cui si ha equilibrio solido-liquido alla pressione di 1 atm viene detta **temperatura normale di congelamento**; analogamente, la temperatura a cui si ha equilibrio liquido-vapore alla pressione di 1 atm viene detta **temperatura normale di ebollizione** (figura)

- In generale, l'ebollizione e' una transizione dalla fase liquida a quella vapore quando la pressione di vapore del liquido e' uguale o maggiore della pressione esterna. Mentre nell'evaporazione solo le molecole della superficie del liquido passano in fase vapore, nell'ebollizione, tutte le molecole del liquido (anche quelle che si trovano al di sotto della superficie) passano in fase vapore: cio' si manifesta con la formazione di bolle di vapore nella massa del liquido. La formazione delle bolle e' dovuta proprio al fatto che la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna: infatti, affinche' una bolla possa formarsi e crescere, bisogna che la pressione del vapore al suo interno sia uguale alla pressione esterna, che e' uguale a quella atmosferica (piu' il piccolo contributo dovuto al peso del liquido soprastante).

- Il ramo di curva relativo all'equilibrio liquido-vapore non si estende all'infinito verso le alte temperature. Ad una certa temperatura, detta **temperatura critica**, si arresta bruscamente. La pressione corrispondente e' detta **pressione critica**.

- Per temperature maggiori della temperatura critica, l'energia cinetica delle molecole e' talmente elevata che non esiste piu' un confine netto fra gas e liquido: comprimendo un gas ad una temperatura maggiore del valore critico, non si riesce ad ottenere una fase liquida. Il comportamento in queste condizioni e' diverso sia da quello della fase gassosa che da quello della fase liquida e in effetti ci si trova di fronte ad una nuova fase, che viene genericamente definita come **fluido supercritico**.

- Nella maggior parte dei composti, la curva solido-liquido ha una pendenza positiva. Tale pendenza e' razionalizzabile sulla base del fatto che, per la maggior parte dei composti, la fase solida ha una densita' maggiore di quella liquida. Infatti, se il sistema si trova su un punto della curva di equilibrio solido-liquido e la pressione viene aumentata a temperatura costante, una delle due fasi scompare trasformandosi nell'altra. Sulla base del principio di Le Chatelier, si deduce facilmente che l'aumento di pressione provochera' la scomparsa della fase che, a parita' di massa, occupa il maggior volume, cioe' la fase meno densa. Quindi, nella maggior parte dei casi, sara' la fase liquida a scomparire e cio' spiega la pendenza positiva della curva.

- L'acqua costituisce un'eccezione a questo comportamento, presentando una curva di equilibrio solido-liquido con pendenza negativa: cioe' il ghiaccio fonde per compressione. Cio' si spiega con il legame idrogeno, che nell'acqua e' particolarmente forte ed importante. A causa delle forti interazioni idrogeno, la struttura del ghiaccio e' molto aperta (cioe' nel ghiaccio sono presenti molti "vuoti") e cio' fa si' che la densita' del ghiaccio sia minore di quella dell'acqua liquida.

Un approfondimento sulle soluzioni.

- Il processo di dissoluzione.
  Quando un soluto si scioglie in un solvente, le molecole di soluto interagiscono con le molecole di solvente tramite le forze di interazione intermolecolari che abbiamo discusso in precedenza.

- Per molte sostanze (ad esempio H_2SO_4 o $NaOH$ sciolti in acqua), il processo di dissoluzione e' esotermico, cioe' libera calore. Cio' si spiega col fatto che le interazioni soluto-solvente sono piu' favorevoli ripetto a quelle soluto-soluto e solvente-solvente. L'energia del sistema costituito da soluto e solvente separati e' maggiore dell'energia della soluzione: il processo di dissoluzione comporta una perdita di energia che si manifesta come calore ceduto dalla soluzione all'ambiente.

- Per altre sostanze (ad esempio NH_4NO_3 in acqua) il processo di dissoluzione e' invece endotermico, cioe' avviene con assorbimento di calore. In questi casi, l'energia della soluzione e' maggiore di quella dei suoi componenti separati. Si sarebbe tentati di pensare che un simile processo non possa avvenire spontaneamente (cosi' come la caduta di un corpo e' spontanea, mentre nessun corpo spontaneamente si solleva). In realta', per i sistemi chimici, il raggiungimento di uno stato di minima energia non e' l'unico fattore che determina la spontaneita' o meno di un processo.

- Un secondo fattore che puo' risultare determinante e' la tendenza al raggiungimento di uno stato di massimo disordine. Ritorneremo sull'argomento con maggior dettaglio, ma per il momento basta osservare che il processo di dissoluzione del NH_4NO_3 in acqua e' spontaneo, pur essendo endotermico, perche' il disordine che si ottiene in seguito alla rottura del reticolo cristallino del solido con formazione di ioni NH_4^+ e NO_3^- idratati in soluzione compensa ampiamente l'aumento di energia.

- Abbiamo gia' accennato alla solubilita' di un soluto in un solvente come alla massima quantita' di soluto che e' possibile sciogliere in una data quantita' di solvente.

- Quando tale massima quantita' di soluto e' stata aggiunta al solvente, ulteriore soluto aggiunto rimane indisciolto e si ha la coesistenza di due fasi distinte: la soluzione e il soluto puro.

- In tali condizioni si e' raggiunto l'equilibrio (dinamico) fra la fase solida e quella liquida e la soluzione si dice **satura**. Quindi, la solubilita' di un soluto in un dato solvente puo' essere definita in modo equivalente come la **concentrazione di soluto in una soluzione satura**

- Come abbiamo gia' visto parlando dell'equilibrio liquido-vapore, la dissoluzione di un soluto in un solvente e' determinata dal bilancio di velocita' fra due processi che avvengono in direzioni opposte:

$$\text{soluto} + \text{solvente} \quad \underset{\text{separazione}}{\overset{\text{dissoluzione}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{soluto disciolto}$$

  Ad esempio appena mettiamo del $NaCl_{(s)}$ in acqua, ioni Na^+ e Cl^- cominciano ad abbandonare il reticolo cristallino del solido, venendo idratati dall'acqua mediante interazioni ione-dipolo. La velocita' di questo processo e' costante e dipende dalla temperatura. Man mano che la concentrazione di ioni in soluzione aumenta, anche la velocita' del processo opposto a quello di dissoluzione (cioe' il processo in cui ioni abbandonano la soluzione per riaggregarsi alla fase solida) aumenta.

- Se si e' aggiunto sufficiente solido, la sua progressiva dissoluzione comporta un aumento della velocita' di riaggregazione. Si arriva cosi' al punto in cui la velocita' di riaggregazione eguaglia quella di dissoluzione.

- Se a una data quantita' di solvente si aggiunge una quantita' di soluto inferiore al limite di saturazione, tutto il soluto si scioglie e la soluzione si dice **insatura**. In questo caso, la velocita' di riaggregazione non riesce ad uguagliare quella di dissoluzione e il sistema non riesce a raggiungere l'equilibrio di fase.

  Esempio 57 *La solubilita' in acqua del* LiF *e' pari a* 3.0 g/l. *Questo significa che se aggiungiamo* 2.5 g *di* LiF *ad un litro di acqua, tutto il composto si sciogliera'. Se invece aggiungiamo* 4.0 g *di* LiF *ad un litro di acqua, solo* 3.0 g *andranno in soluzione, mentre* 1 g *di* LiF *restera' indisciolto sul fondo del contenitore.*

- L'influenza della pressione sulla solubilita'.
  La pressione influenza molto la solubilita' dei gas nei liquidi. La legge di Henry quantifica l'effetto: per una miscela di gas sopra una soluzione vale:

  $$m_i \quad = \quad kP_i$$

  dove m_i e' la molalita' del gas $i-$esimo nella soluzione e P_i la sua pressione parziale nella fase gassosa. k e' una costante che dipende dalla natura della coppia soluto-solvente.
  L'aumento di solubilita' con la pressione prescritto dalla legge di Henry e' correttamente prevedibile sulla base del principio di Le Chatelier.

- L'influenza della temperatura sulla solubilita'.
  Consideriamo la dissoluzione in acqua di NH_4NO_3: si e' visto che questo processo e' endotermico, cioe' avviene con assorbimento di calore. Esso puo' quindi essere schematizzato con la seguente equazione:

  $$NH_4NO_{3(s)} + H_2O + \text{calore} \quad = \quad NH_4^+{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$$

- Siccome il processo di dissoluzione avviene con assorbimento di calore, il processo inverso avviene con sviluppo di calore.

- La domanda che ci poniamo e' la seguente: come varia la solubilita' di NH_4NO_3 con la temperatura? Un aumento di temperatura del sistema implica un assorbimento di calore da parte di quest'ultimo. Siccome la dissoluzione richiede calore mentre la riaggregazione libera calore, il principio di Le Chatelier consente di concludere che un aumento di temperatura favorira' il processo di dissoluzione e sfavorira' quello di riaggregazione: nel complesso, dunque, c'e' da aspettarsi che la solubilita' aumenti con la temperatura quando la dissoluzione e' endotermica.

- In modo analogo, si deduce che un aumento di temperatura produrra' una diminuzione di solubilita' quando il processo di dissoluzione e' esotermico.

Le proprieta' colligative.

- Alcune proprieta' delle soluzioni differiscono da quelle del solvente puro e dipendono unicamente dalla concentrazione totale di particelle di soluto presenti nella soluzione, ma non dalla particolare natura del soluto: tali proprieta' vengono generalmente chiamate **proprieta' colligative**.

- Abbassamento della pressione di vapore.
  Si e' visto che, per un liquido puro, esiste una relazione che lega la pressione di vapore alla temperatura (il ramo di curva che separa la fase vapore da quella liquida nel diagramma di stato).

- Per una soluzione contenenete un soluto non volatile, la pressione di vapore di equilibrio non dipende piu' solo dalla temperatura, ma anche dalla concentrazione del soluto nella soluzione (la non volatilita' del soluto assicura che la fase vapore contiene solo molecole di solvente).

- Si trova che, per basse concentrazioni di soluto, la pressione di vapore di molte soluzioni ad una temperatura prefissata varia in modo approssimativamente lineare con la frazione molare del solvente:

  $$P = P^{\circ} x_{\mathrm{solvente}}$$

  dove P e' la pressione di vapore della soluzione, P° quella del solvente puro e x_{solvente} e' la frazione molare del solvente nella soluzione. Questa relazione e' nota come **legge di Raoult** e le soluzioni che la verificano sono dette **soluzioni ideali**.

- Non tutte le soluzioni mostrano un comportamento ideale; inoltre, il comportamento ideale e' in genere verificato solo a basse concentrazioni.

- Siccome la frazione molare del solvente e' sempre un numero minore dell'unita', segue che la presenza di un soluto non volatile diminuisce la pressione di vapore del solvente ad ogni temperatura.

- L'abbassamento della pressione di vapore di una soluzione e' una tipica proprieta' colligativa e, nel caso di comportamento ideale, puo' essere messo facilmente in relazione con la frazione molare del soluto:

$$\begin{aligned} P^\circ - P &= P^\circ - P^\circ x_{\text{solvente}} \\ &= P^\circ (1 - x_{\text{solvente}}) \\ &= P^\circ x_{\text{soluto}} \end{aligned}$$

- L'interpretazione molecolare dell'abbassamento della pressione di vapore causato da un soluto non volatile e' abbastanza semplice, almeno su un piano qualitativo: la presenza del soluto fa si che la concentrazione di molecole di solvente alla superficie della soluzione sia **minore** di quella del solvente puro e cio' implica una diminuzione della velocita' di evaporazione ad una data temperatura. Siccome l'equilibrio viene raggiunto quando la velocita' di condensazione eguaglia quella di evaporazione, e siccome la velocita' di condensazione e' proporzionale alla pressione del vapore, segue che l'equilibrio si instaura ad una pressione di vapore inferiore a quella necessaria nel solvente puro.

- L'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico.
  Si e' visto che la presenza di un soluto non volatile provoca un abbassamento della pressione di vapore della soluzione (rispetto alla pressione di vapore del solvente puro) a tutte le temperature.

- Questo fatto puo' essere messo in evidenza sul diagramma di stato del solvente puro con uno shift della curva di equilibrio liquido-vapore verso il basso.

- Come conseguenza di tale shift, l'intersezione della retta $P = 1\ atm$ con la nuova curva di equilibrio liquido-vapore avviene ad una temperatura **piu' elevata** della temperatura normale di ebollizione del solvente puro.

- Quindi, l'abbassamento della pressione di vapore provoca anche un innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione, detto **innalzamento ebullioscopico**. L'innalzamento ebullioscopico e' una proprieta' colligativa ed e' dato quantitativamente dalla relazione:

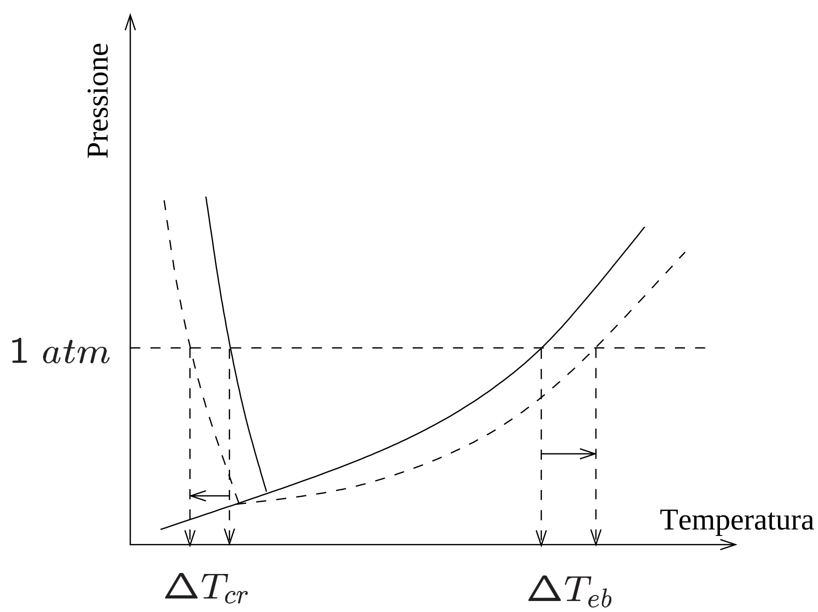
  $$\Delta T = T_{\text{eb,soluzione}} - T_{\text{eb,solvente puro}} \quad = \quad k_{eb} m$$

  dove m e' la molalita' del soluto e k_{eb} e' una costante caratteristica del solvente detta costante ebullioscopica.

- Un'altra conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore della soluzione e' che l'intersezione della retta $P = 1\ atm$ con la curva di equilibrio solido-liquido avviene ad una temperatura **piu' bassa** di quella del solvente puro. Cioe': il solvente nella soluzione solidifica ad una temperatura inferiore a quella del solvente puro. La differenza fra i due punti normali di solidificazione e' detta **abbassamento crioscopico** ed e' data da:

  $$\Delta T = T_{\text{sol,solvente puro}} - T_{\text{sol,soluzione}} \quad = \quad k_{cr} m$$

  dove m e' la molalita' del soluto e k_{cr} e' una costante caratteristica del solvente detta costante crioscopica.



Pressione
1 atm
Temperatura
ΔT_cr
ΔT_eb

- Pressione osmotica.
  Se mettiamo a contatto due soluzioni di un soluto a diversa concentrazione, esse si mescolano e la concentrazione di soluto nella soluzione risultante e' data da:

$$C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

- Se le stesse due soluzioni vengono messe a contatto attraverso una membrana semipermeabile che si lasci attraversare soltanto dalle molecole di solvente, ma non da quelle di soluto (figura), le due soluzioni tenderanno sempre a raggiungere il medesimo valore della concentrazione di soluto.

- Tuttavia, siccome ora solo il solvente puo' passare da una all'altra, la tendenza al pareggiamento della concentrazione in entrambe le soluzioni si traduce in un flusso di solvente puro dalla soluzione meno concentrata a quella piu' concentrata. Tale fenomeno viene chiamato **osmosi**.

- Se una soluzione e' contenuta in un tubo posto a contatto con del solvente puro tramite una membrana semipermeabile (figura), si avra' un flusso di solvente puro nella soluzione per osmosi. Questo flusso di solvente puro causa un innalzamento del livello del liquido nel tubo.

- L'interpretazione qualitativa del fenomeno a livello microscopico-molecolare puo' essere impostata come segue. La velocita' con cui le molecole di solvente attraversano la membrana in un senso o nell'altro dipende in prima approssimazione dalla loro concentrazione in prossimita' della membrana stessa.

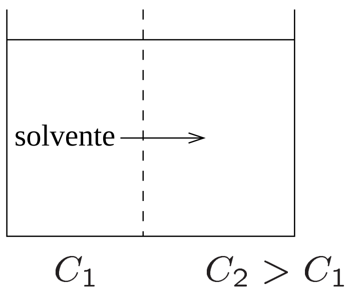
- All'inizio, siccome la concentrazione di molecole di solvente nel solvente puro e' **maggiore** di quella nella soluzione, la velocita' con cui le molecole di solvente passano dal solvente puro alla soluzione e' maggiore della velocita' del processo inverso. Con cio' si spiega l'aumento del livello di liquido nel tubo contenente la soluzione.

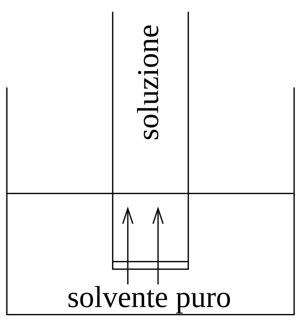
- Man mano che il livello del liquido nel tubo cresce, la pressione idrostatica sul lato della membrana verso la soluzione aumenta e la soluzione si diluisce.

- L'aumento di pressione provoca un aumento della frequenza con cui le molecole della soluzione collidono contro la membrana; la diluizione aumenta la concentrazione **di solvente** nella soluzione. Entrambi questi effetti tendono quindi a far aumentare la velocita' con cui le molecole di solvente passano dalla soluzione al solvente puro.

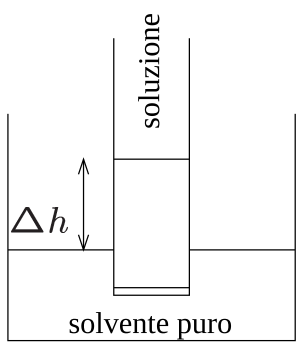
- Si raggiungera' cosi' una situazione in cui la velocita' del passaggio dalla soluzione al solvente puro eguaglia quella del passaggio in senso inverso: il livello di liquido nel tubo smette di crescere e si e' raggiunto l'equilibrio.

- La natura di questo stato di equilibrio (cui corrisponde un valore ben preciso di sovrapressione) e' identica a quella gia' vista nel caso del sistema liquido vapore: si tratta cioe' di un equilibrio dinamico determinato dall'uguaglianza delle velocita' di due processi che sono uno l'inverso dell'altro.


solvente
C_1
$C_2 > C_1$


soluzione
solvente puro

$t = 0$


soluzione
Δh
solvente puro

$t = \infty$

- La sovrapressione che si osserva in condizioni di equilibrio viene detta **pressione osmotica**. Nel caso dell'esperimento in oggetto, la pressione osmotica e' ricavabile sperimentalmente dalla misura del dislivello Δh creatosi in seguito al flusso di solvente puro nella soluzione:

  $$\pi = dg\Delta h$$

  d e' la densita' della soluzione all'equilibrio e puo' essere approssimata con la densita' del solvente puro se la soluzione e' diluita, g e' l'accelerazione di gravita' ($\approx 9.8\ m/s^2$).

- La pressione osmotica e' legata alla concentrazione molare del soluto nella soluzione dalla relazione

  $$\pi = CRT$$

  dove R e' la costante universale dei gas, T e' la temperatura assoluta e C e' la concentrazione molare del soluto.

- L'osmosi ha un'importanza enorme a livello biologico, visto che e' praticamente l'unico meccanismo con cui le sostanze possono attraversare le membrane cellulari. Non a caso, ad esempio, la cosiddetta "soluzione fisiologica" che si somministra per via endovenosa a pazienti disidratati non e' acqua pura, ma una soluzione di $NaCl$ **isotonica** col sangue. Se si iniettasse acqua pura, si avrebbe un flusso di acqua dal sangue nelle cellule con un loro conseguente ingrossamento ed eventuale esplosione!

- L'osmosi e le seppie in umido.
  Quando si lessano delle seppie, e' buona norma cucinarle in acqua non salata. Infatti, vivendo in mare, la concentrazione salina nelle cellule di questi animali e' elevata. La cozione in acqua non salata provoca, per osmosi, un accumulo di acqua nelle cellule che porta alla loro esplosione. La conseguenza di cio' e' che le seppie cucinate in questo modo risultano piu' morbide.

L'effetto della dissociazione elettrolitica sulle proprieta' colligative.

- Si e' detto che le proprieta' colligative (abbassamento della pressione di vapore, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico e pressione osmotica) dipendono dalla concentrazione **totale** di particelle di soluto in soluzione.

- Questo significa che nel calcolo della concentrazione di soluto bisogna tenere conto del suo eventuale comportamento dissociativo.

- Ad esempio, $NaCl$ e' un elettrolita forte e quindi una soluzione 1 molale di $NaCl$ contiene in realta' una concentrazione 2 molale di particelle (ioni Na^+ e Cl^-) generate per dissociazione:

$$NaCl \quad = \quad Na^+ + Cl^-$$

- Spesso, ci si riferisce alla concentrazione totale di particelle che determina l'entita' di una proprieta' colligativa come alla **concentrazione colligativa**.

- Ovviamente, nel caso di un soluto non elettrolita (ad esempio lo zucchero), la concentrazione colligativa coincide con quella formale.

- Se un soluto e' un elettrolita debole, cioe' non si dissocia completamente, la concentrazione colligativa si ottiene sommando la concentrazione del soluto indissociato a quella di tutte le particelle generate dalla dissociazione:

$$CH_3COOH \quad = \quad CH_3COO^- + H^+$$

- Le proprieta' colligative delle soluzioni sono spesso impiegate per la determinazione della massa molare di un composto. Dipendendo dalla concentrazione del soluto, e' infatti semplice mettere in relazione il valore sperimentale di una proprieta' colligativa con la massa molare del soluto.

  Esempio 58

$$
\begin{aligned}
\Delta T_{eb} &= k_{eb} m \\
&= k_{eb} \frac{n}{G_{solvente,\ kg}} \\
&= k_{eb} \frac{\frac{G_{soluto}}{M}}{G_{solvente,\ kg}} \\
&= k_{eb} \frac{G_{soluto}}{M G_{solvente,\ kg}} \\
M &= \frac{1}{\Delta T_{eb}} k_{eb} \frac{G_{soluto}}{G_{solvente,\ kg}}
\end{aligned}
$$

Cinetica.

- La cinetica chimica si occupa della velocita' delle reazioni, cioe' di quanto rapidamente i reagenti si trasformano in prodotti

- In generale, la velocita' e' definita come la variazione di una certa grandezza per unita' di tempo. La velocita' di un corpo in moto monodimensionale e' data dalla variazione della sua posizione (spostamento) per unita' di tempo. Se nel tempo Δt il corpo compie uno spostamento Δl, allora la velocita' del corpo e' data da $\Delta l/\Delta t$. Se la variazione dello spostamento col tempo non e' costante, la velocita' deve essere definita in forma differenziale:
$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{dl}{dt}$$

- La velocita' di una reazione chimica e' espressa in generale come numero di "eventi reattivi" che si verificano per unita' di volume nell'unita' di tempo. Ad esempio, per la reazione:
$$aA + bB \quad = \quad cC + dD$$
un evento reattivo consiste nella trasformazione di a molecole di A e b molecole di B in c molecole di C e d molecole di D. In generale, un evento reattivo consiste nella trasformazione rappresentata da una certa equazione chimica

- La stechiometria di una reazione fissa il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di reagenti consumati o prodotti formati. Ad esempio, per l'equazione prima vista, il rapporto di equivalenza tra numero di moli di eventi reattivi e numero di moli di A consumate e' $(1 : a)$: cio' significa che per ogni mole di eventi reattivi vengono consumate $a\ mol$ di A, ovvero che per ogni mole di A consumata si sono verificate $1/a\ mol$ di eventi reattivi. Lo stesso vale per il rapporto stechiometrico tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli degli altri reagenti e prodotti della reazione

- Indicando con N il numero di moli di eventi reattivi e con V il volume del recipiente dove avviene la reazione, l'applicazione della definizione data prima per la velocita' di reazione fornisce:

$$v = \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt}$$

- Tuttavia, cio' che si puo' misurare agevolmente e' la concentrazione dei reagenti o dei prodotti di una reazione. Per questo motivo la velocita' di reazione viene comunemente espressa in termini delle concentrazioni dei reagenti o prodotti. A questo scopo, basta esprimere N in funzione del numero di moli dei partecipanti alla reazione basandosi sulla sua stechiometria. Per l'esempio fatto in precedenza, indicando con n_A, n_B, n_C ed n_D il numero di moli di A, B, C e D, rispettivamente, si ha:

$$\begin{aligned} v = \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt} &= -\frac{d\left(\frac{\frac{1}{a}n_A}{V}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{\frac{1}{b}n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{\frac{1}{c}n_C}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{\frac{1}{d}n_D}{V}\right)}{dt} \\ &= -\frac{1}{a}\frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d\left(\frac{n_D}{V}\right)}{dt} \\ &= -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$

- Da notare che, se vogliamo che sia sempre $v > 0$, la velocita' di scomparsa dei reagenti (A e B nell'esempio) va presa con segno negativo. Infatti la concentrazione dei reagenti diminuisce all'aumentare del tempo e quindi, ad esempio:

$$d[A] = [A]_{t+dt} - [A]_t < 0$$

per cui:

$$-\frac{d[A]}{dt} > 0$$

come deve essere

- In definitiva, dunque, la velocita' di una reazione e' definita equivalentemente dalla velocita' di scomparsa di un reagente (cambiata di segno) o dalla velocita' di comparsa di un prodotto, divisa per il rispettivo coefficiente stechiometrico:

$$aA + bB + \cdots = cC + dD + \cdots$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \cdots = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} = \cdots$$

- La velocita' di una reazione dipende dalla concentrazione e dalla temperatura.

- Per molte reazioni, si trova sperimentalmente che la velocita' di reazione dipende in modo semplice dalla concentrazione dei reagenti. Ad esempio, per la generica reazione:
$$aA + bB + cC + dD + \cdots = \cdots$$
si trova spesso che la velocita' di reazione e' data da
$$v \quad = \quad k[A]^{n_A}[B]^{n_B}[C]^{n_C}[D]^{n_D}\cdots$$

- La relazione che lega la velocita' di una reazione alla concentrazione dei reagenti viene detta **legge cinetica**. La legge cinetica per una reazione puo' essere determinata **solo** per via sperimentale.

- Nei casi piu' semplici, la legge cinetica contiene le concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata ad un esponente, che viene detto **ordine di reazione**. Nell'esempio visto sopra, n_A e' l'ordine di reazione rispetto al reagente A, n_B e' l'ordine di reazione rispetto al reagente B e cosi' via. La somma degli ordini di reazione si dice **ordine di reazione complessivo**. Nell'esempio l'ordine di reazione complessivo e' $(n_A + n_B + n_C + n_d + \cdots)$.

- In generale, l'ordine di reazione rispetto ad un reagente **non ha alcuna relazione con il suo coefficiente stechiometrico**. Ad esempio, per la reazione:
$$Cl_2 + CHCl_3 = HCl + CCl_4$$
si trova sperimentalmente che la velocita' di reazione e' data dalla seguente legge cinetica:
$$v \quad = \quad k[CHCl_3][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$
L'ordine di reazione rispetto a $CHCl_3$ e' 1 come il suo coefficiente stechiometrico, ma l'ordine di reazione rispetto a Cl_2 e' 1/2 mentre il suo coefficiente stechiometrico e' 1.

- La costante k che compare nella legge cinetica si chiama **costante cinetica** e non dipende dalle concentrazioni. Essa tuttavia dipende dalla temperatura e percio' determina la dipendenza della velocita' di reazione dalla temperatura.

- Come gia' sottolineato, la legge cinetica per una reazione va determinata sperimentalmente. Uno dei metodi usati e' quello delle **velocita' iniziali**, illustrato di seguito.
  Sia data la seguente reazione:
  $$Cl_2 + CHCl_3 = HCl + CCl_4$$
  Supponiamo di aver accertato che la legge cinetica sia del tipo:
  $$v = k[Cl_2]^{n_{Cl_2}}[CHCl_3]^{n_{CHCl_3}}$$
  Il problema consiste nel trovare n_{Cl_2}, n_{CHCl_3} e k.
  Tenendo fissa la concentrazione iniziale di $CHCl_3$, si determina la velocita' iniziale della reazione per due diversi valori di concentrazione iniziale di Cl_2: sia v_1 il valore della velocita' di reazione quando la concentrazione iniziale di Cl_2 e' $C^\circ_{Cl_2,1}$ e v_2 quello corrispondente a $C^\circ_{Cl_2,2}$. Siccome k non dipende dalla concentrazione e $C^\circ_{CHCl_3}$ e' la stessa nei due esperimenti, si ha:
  $$\begin{aligned}
  v_1 &= k\left(C^\circ_{Cl_2,1}\right)^{n_{Cl_2}}\left(C^\circ_{CHCl_3}\right)^{n_{CHCl_3}}\\
  v_2 &= k\left(C^\circ_{Cl_2,2}\right)^{n_{Cl_2}}\left(C^\circ_{CHCl_3}\right)^{n_{CHCl_3}}\\
  \frac{v_1}{v_2} &= \left(\frac{C^\circ_{Cl_2,1}}{C^\circ_{Cl_2,2}}\right)^{n_{Cl_2}}\\
  \log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) &= \log\left(\frac{C^\circ_{Cl_2,1}}{C^\circ_{Cl_2,2}}\right)^{n_{Cl_2}}\\
  \log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) &= n_{Cl_2}\log\left(\frac{C^\circ_{Cl_2,1}}{C^\circ_{Cl_2,2}}\right)\\
  n_{Cl_2} &= \frac{\log\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\log\left(\frac{C^\circ_{Cl_2,1}}{C^\circ_{Cl_2,2}}\right)}
  \end{aligned}$$
  Chiaramente, n_{CHCl_3} viene determinato in modo analogo. Infine, k si calcola dai dati a disposizione, una volta trovati gli ordini di reazione. Ad esempio:
  $$k = \frac{v_1}{\left(C^\circ_{Cl_2,1}\right)^{n_{Cl_2}}\left(C^\circ_{CHCl_3}\right)^{n_{CHCl_3}}} = \frac{v_2}{\left(C^\circ_{Cl_2,2}\right)^{n_{Cl_2}}\left(C^\circ_{CHCl_3}\right)^{n_{CHCl_3}}}$$

Per la determinazione sperimentale della velocita' iniziale, si sfrutta il fatto che, per un intervallo di tempo sufficientemente piccolo:

$$\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Allora, si fa procedere la reazione per un breve intervallo di tempo Δt e si misura la concentrazione del reagente di interesse (ad esempio Cl_2) al termine di tale intervallo. A questo punto, con buona approssimazione:

$$v \approx -\frac{[Cl_2]_t - [Cl_2]_{t=0}}{\Delta t}$$

- Durante una reazione le concentrazioni di reagenti e prodotti variano nel tempo. La legge cinetica esprime questa variazione in forma differenziale, visto che la velocita' di reazione non e' altro che la derivata di una concentrazione rispetto al tempo. In casi semplici, e' dunque possibile integrare analiticamente la legge cinetica e trovare cosi' la esplicita dipendenza di una concentrazione dal tempo.

- Reazioni del primo ordine.
  Sono reazioni per cui la legge cinetica ha la forma:
  $$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$
  Si tratta dunque di un'equazione differenziale del primo ordine, che puo' essere facilmente integrata:
  $$\begin{aligned}
  \frac{d[A]}{[A]} &= -k\,dt \\
  \int_{[A]_{t=0}}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} &= -k \int_0^t dt \\
  \ln[A] - \ln[A]_{t=0} &= -kt \\
  \ln[A] &= -kt + \ln[A]_{t=0}
  \end{aligned}$$

- Per una reazione del primo ordine, riportando in grafico il logaritmo della concentrazione del reagente in funzione del tempo, si ottiene una retta di pendenza $-k$ ed intercetta $\ln[A]_{t=0}$.

- Le cinetiche del primo ordine sono spesso caratterizzate con il cosiddetto **tempo di dimezzamento**, definito come il tempo necessario affinche' la concentrazione del reagente si dimezzi rispetto al suo valore iniziale. Indicando con $t_{1/2}$ il tempo di dimezzamento, si ha:
  $$\begin{aligned}
  \ln\frac{1}{2}[A]_{t=0} &= -kt_{1/2} + \ln[A]_{t=0} \\
  t_{1/2} &= -\frac{1}{k}\ln\frac{1}{2} = \frac{1}{k}\ln 2
  \end{aligned}$$
  Per una reazione del primo ordine, il tempo di dimezzamento e' indipendente dalla concentrazione iniziale ed e' inversamente proporzionale alla costante cinetica.

- Reazioni del secondo ordine.
  Sono reazioni per cui la legge cinetica ha la forma:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

  Si tratta dunque di un'equazione differenziale del primo ordine, che puo' essere facilmente integrata:

$$\begin{aligned}
\frac{d[A]}{[A]^2} &= -k\ dt \\
\int_{[A]_{t=0}}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} &= -k \int_0^t dt \\
-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_{t=0}} &= -kt \\
\frac{1}{[A]} &= kt + \frac{1}{[A]_{t=0}}
\end{aligned}$$

- Per una reazione del secondo ordine, riportando in grafico l'inverso della concentrazione del reagente in funzione del tempo, si ottiene una retta di pendenza k ed intercetta $1/[A]_{t=0}$.

- La diversa dipendenza dal tempo della concentrazione del reagente per reazioni del primo e del secondo ordine puo' essere sfruttata dal punto di vista sperimentale per discriminare fra le due leggi cinetiche. Si determina sperimentalmente la concentrazione di reagente nel corso della reazione per diversi tempi. Se riportando in grafico il logaritmo dei valori di concentrazione in funzione dei rispettivi tempi si ottiene un andamento lineare, allora la reazione sara' del primo ordine. Se riportando in grafico l'inverso dei valori di concentrazione in funzione dei rispettivi tempi si ottiene un andamento lineare, allora la reazione sara' del secondo ordine.

- Si e' visto che la dipendenza della velocita' di reazione dalla temperatura e' contenuta nella costante cinetica k. Prima di vedere come k dipende dalla temperatura, introduciamo qualche concetto elementare riguardante l'interpretazione microscopica delle reazioni chimiche.

- Consideriamo la reazione di isomerizzazione dell'isocianuro di metile ad acetonitrile:

  $$H_3C - NC = H_3C - CN$$

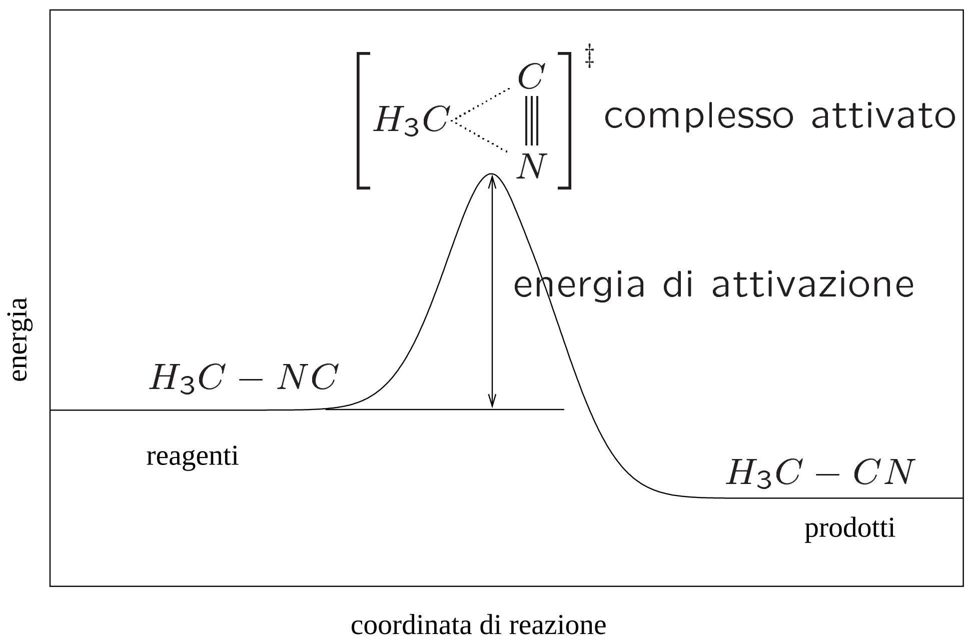
  Questa reazione e' esotermica, cioe' $H_3C - CN$ e' piu' stabile di $H_3C - NC$.

- Tuttavia, per trasformarsi in acetonitrile, l'isocianuro di metile deve attraversare stati di energia piu' elevata, in cui il legame $H_3C - N$ si spezza e il gruppo CN si orienta dalla parte opposta.

- Il processo si puo' rappresentare con un **profilo di reazione**: un diagramma in cui si riporta l'energia del sistema reagente in funzione di un'opportuna **coordinata di reazione**, cioe' una grandezza indicativa del grado di avanzamento del processo di isomerizzazione. Nel caso specifico, la coordinata di reazione potrebbe essere la distanza $H_3C - N$: tale distanza varia dal valore del legame $C - N$ nell'isocianuro ad un valore maggiore nel prodotto di reazione.

- Partendo dal sistema dell'isocianuro di metile, all'aumentare della coordinata di reazione l'energia aumenta fino a raggiungere un massimo. Per tale valore della coordinata di reazione, il legame $C - N$ si e' parzialmente spezzato, quello $C - C$ del prodotto finale si e' parzialmente formato e il gruppo CN si trova a meta' strada fra la posizione finale e quella che aveva all'inizio.

- Il sistema corrispondente al massimo del profilo di reazione si chiama **complesso attivato**.



complesso attivato
energia di attivazione
$H_3C - NC$
reagenti
$H_3C - CN$
prodotti
energia
coordinata di reazione

- Oltrepassato il massimo, l'energia del sistema decresce all'aumentare della coordinata di reazione: il legame $C-N$ finisce di spezzarsi, quello $C-C$ finisce di formarsi e il gruppo CN si dispone nell'orientazione che ha nell'acetonitrile. Infine, l'energia raggiunge il valore corrispondente al prodotto di reazione, cioe' l'acetonitrile.

- Nella trasformazione ad acetonitrile, l'isocianuro di metile deve superare una barriera energetica il cui valore e' dato dalla differenza fra il massimo del profilo di reazione e l'energia dello stato iniziale. Tale barriera si chiama **energia di attivazione**.

- Dunque, esiste un valore minimo di energia che una molecola deve possedere per poter reagire: solo le molecole che possiedono un'energia maggiore all'energia di attivazione potranno portare al prodotto, anche se l'energia di quest'ultimo e' minore di quella del reagente di partenza (come ad esempio nel caso della trasformazione dell'isocianuro in acetonitrile)

- L'energia necessaria al superamento della barriera di attivazione proviene dagli urti fra le molecole: quando due molecole di isocianuro si urtano, si ha un trasferimento di energia che puo' consentire ad una delle due il superamento della barriera di attivazione.

- L'energia trasferita in un urto fra due molecole dipende dall'energia cinetica posseduta dalle molecole che si urtano e questa dipende direttamente dalla temperatura: all'aumentare della temperatura, aumenta la frazione di molecole che si urtano con energia sufficiente al superamento della barriera di attivazione. In generale, dunque, ci si aspetta un aumento della velocita' di reazione all'aumentare della temperatura.

- C'e' un altro aspetto che condiziona a livello molecolare la trasformazione dei reagenti nei prodotti. Per illustrarlo, consideriamo un'altra reazione:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

- Questa reazione avviene in unico stadio nel quale una molecola di H_2 e una di I_2 si urtano e formano due molecole di HI.

- Da quanto detto finora, appare chiaro che le due molecole di reagenti devono urtarsi con un'energia sufficiente al superamento della barriera di attivazione.

- Tuttavia, oltre ad avere un'energia sufficiente, l'urto deve anche avvenire con l'opportuna orientazione.

- Gli urti che avvengono con energia sufficiente e con la giusta orientazione dei reagenti si dicono **urti efficaci**.

- La costante cinetica di una reazione dipende dall'energia di attivazione, dalla frequenza degli urti che avvengono con la geometria opportuna e dalla temperatura tramite una relazione detta **equazione di Arrhenius**:

$$k = A \exp\left(-\frac{E^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- Nell'equazione di Arrhenius, R e' la costante universale dei gas, T e' la temperatura assoluta, $E^{\ddagger}$ e' l'energia di attivazione e A tiene conto degli urti che avvengono con la corretta geometria.

- Come si vede, la costante cinetica e quindi la velocita' di reazione cresce al crescere della temperatura.

- L'equazione di Arrhenius puo' essere utilizzata per determinare l'energia di attivazione di una reazione da una serie di misure della sua costante cinetica a diverse temperature. L'equazione puo' essere posta nella forma lineare:

$$\ln k = -\frac{E^{\ddagger}}{R}\frac{1}{T} + \ln A$$

da cui si vede che riportando in grafico $\ln k$ in funzione di $1/T$ si ottiene una retta dalla cui pendenza si ricava $E^{\ddagger}$.

- La reazione di isomerizzazione dell'isocianuro o quella di formazione di HI da H_2 e I_2 avvengono in un unico stadio. Ad esempio, nel caso della formazione di HI, una molecola di H_2 e una di I_2 si urtano in modo efficace: durante tale urto si ha la rottura dei legami H——H e I——I e la contemporanea formazione dei due legami H——I.

- Molto piu' spesso, una reazione avviene attraverso diversi stadi, ciascuno dei quali viene detto **stadio elementare**.

- Uno stadio elementare consiste nella trasformazione di uno o piu' reagenti in uno o piu' prodotti tramite **un unico urto**.

- L'insieme degli stadi elementari attraverso cui i reagenti di una reazione si trasformano nei prodotti viene detto **meccanismo di reazione**.

Esempio 59 *La reazione:*

$$NO_2 + CO = NO + CO_2$$

non avviene in seguito ad un unico urto fra una molecola di NO_2 ed una di CO. Invece, il meccanismo della reazione e' costituito da due stadi elementari:

$$\begin{array}{rcl} 2NO_2 & = & NO_3 + NO \\ NO_3 + CO & = & NO_2 + CO_2 \\ \hline NO_2 + CO & = & NO + CO_2 \end{array}$$

- E' chiaro che la somma delle equazioni chimiche relative agli stadi elementari che compongono una data reazione deve dare la reazione globale.

- Nel meccanismo di reazione possono comparire specie chimiche che non compaiono nella reazione globale (ad esempio la specie NO_3 nel meccanismo della reazione di ossidazione di CO da parte di NO_2): tali specie vengono dette **intermedi di reazione**. Un intermedio di reazione non compare nella reazione globale perche' viene prodotto in uno stadio elementare, ma consumato in un altro.

- Per questo motivo, la concentrazione di un intermedio durante una reazione e' spesso molto piccola e difficile da determinare

- Si definisce **molecolarita'** di uno stadio elementare il numero di molecole che vi partecipano come reagenti.
  Ad esempio, la reazione di isomerizzazione dell'isocianuro di metile avviene in un unico stadio elementare di molecolarita' pari a 1; la reazione di formazione di HI consiste in un unico stadio elementare di molecolarita' pari a 2. La maggior parte degli stadi elementari trimolecolari conosciuti comporta la combinazione di due specie assistita da una terza il cui ruolo e' rimuovere l'eccesso di energia prodotta dalla formazione di un legame chimico. Ad esempio:

$$\begin{aligned} O + O_2 + N_2 &= O_3 + N_2^* \\ O + NO + N_2 &= NO_2 + N_2^* \end{aligned}$$

  N_2^* rappresenta una molecola di azoto promossa ad uno stato eccitato dall'assorbimento dell'energia liberata in seguito alla formazione di O_3 o NO_2.

- Per evidenti motivi di probabilita', non sono noti processi elementari di molecolarita' superiore a 3.

- Si e' detto in precedenza che l'ordine di reazione rispetto ad un reagente non ha alcuna relazione con il suo coefficiente stechiometrico nella reazione globale. Questo e' vero in generale per una legge cinetica qualsiasi: infatti, come vedremo piu' in dettaglio, la legge cinetica e' il risultato della combinazione delle velocita' di tutti gli stadi elementari che costituiscono il meccanismo della reazione globale.

- Tuttavia, **per un singolo stadio elementare**, la situazione risulta semplificata. Consideriamo uno stadio elementare bimolecolare:

$$A + B = C + D$$

  Siccome questo processo avviene tramite un singolo urto fra i reagenti, la probabilita' che essi si incontrino (e quindi la velocita' dello stadio elementare) deve essere proporzionale alle loro concentrazioni. Ne segue:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

- In generale, dunque, **per un processo elementare**, l'ordine di reazione si ricava direttamente dal coefficiente stechiometrico dei reagenti:

$A = B$	$v = k[A]$
$2A = B$	$v = k[A]^2$
$A + B + C = D$	$v = k[A][B][C]$
$2A + B = C$	$v = k[A]^2[B]$

- La velocita' delle reazioni che avvengono attraverso un meccanismo multistadio e' il risultato del bilancio delle velocita' dei singoli stadi elementari.

- In generale, tuttavia, la velocita' del processo globale non potra' essere mai superiore a quella del piu' lento dei processi elementari che costituiscono il meccanismo. Il concetto e' identico a quello secondo cui se in un supermercato il pagamento alla cassa e' lo "stadio" piu' lento dell'intero processo, la velocita' con cui la gente esce dal supermercato non puo' essere superiore a quella con cui la gente paga alle casse, anche se la velocita' con cui i clienti riempiono i carrelli e' molto maggiore.

- Lo stadio elementare piu' lento di un meccanismo di reazione si dice **stadio determinante**, perche' e' esso che determina la velocita' dell'intero processo.

- Dovrebbe essere chiaro che solo gli stadi elementari che precedono lo stadio determinante di un meccanismo di reazione possono influenzare la velocita' della reazione. Gli stadi successivi allo stadio lento non possono avere alcuna influenza.

Esempio 60 *La reazione:*

$$NO_2 + CO = NO + CO_2$$

procede secondo il seguente meccanismo a due stadi:

$$\begin{array}{rcll} 2NO_2 & = & NO_3 + NO & \textit{lento} \\ NO_3 + CO & = & NO_2 + CO_2 & \textit{veloce} \end{array}$$

Per quanto detto, la velocita' dell'intero processo coincidera' con quella dello stadio lento (il primo), mentre il secondo stadio non avra' alcuna influenza. Quindi:

$$v = -\frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{d[CO]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[CO_2]}{dt} = k[NO_2]^2$$

Questo esempio illustra il motivo per cui, in generale, non c'e' relazione tra coefficienti stechiometrici e ordini di reazione: siccome la reazione avviene in due stadi di cui il primo e' quello determinante e siccome CO interviene solo nel secondo stadio (cioe' lo stadio veloce che viene **dopo** *lo stadio determinante), la velocita della reazione* **non** *dipende dalla concentrazione di CO, cioe' l'ordine di reazione rispetto a CO e' 0 (mentre il suo coefficiente stechiometrico e' 1). Analogamente, il coefficiente stechiometrico di NO_2 e' 1, ma il suo ordine di reazione e' 2, perche' lo stadio determinante della reazione consiste in un urto bimolecolare tra due molecole di NO_2*

- Lo studio cinetico di una reazione consiste nella determinazione sperimentale della legge cinetica e nella successiva formulazione di un'ipotesi di meccanismo basato su di essa.

- In generale, data una legge cinetica sperimentale, e' possibile formulare diversi meccanismi di reazione che siano in accordo con essa: la discriminazione fra le varie alternative si basa su ulteriori esperimenti atti a confermare o smentire uno o piu' degli stadi elementari che vengono proposti.

- **Esempio 61** *Si trova sperimentalmente che la legge cinetica per la reazione:*

$$Cl_2 + CHCl_3 = HCl + CCl_4$$

e':

$$v = k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$$

Appare subito evidente che la reazione deve essere multistadio, altrimenti la legge cinetica sarebbe del primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti.
Un meccanismo in accordo con la legge cinetica sperimentale e' il seguente:

$$\begin{array}{cccl} Cl_2 & \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & 2Cl & \textit{veloce} \\ Cl + CHCl_3 & \overset{k_2}{\rightarrow} & HCl + CCl_3 & \textit{lento} \\ Cl + CCl_3 & \overset{k_3}{\rightarrow} & CCl_4 & \textit{veloce} \end{array}$$

Siccome lo stadio determinante e' il secondo, la velocita' della reazione si puo' scrivere come:

$$v = k_2[CHCl_3][Cl]$$

Tuttavia, la legge cinetica sperimentale viene ricavata in funzione della concentrazione dei reagenti e non contiene la concentrazione di eventuali intermedi. Per esprimere la concentrazione dell'intermedio Cl in funzione di quella dei reagenti, osserviamo che, essendo il primo stadio veloce, esso avra' il tempo di raggiungere l'equilibrio. Anticipando un argomento che tratteremo piu' in dettaglio, ma ricordando cio' che e' gia' stato detto a proposito dell'equilibrio liquido-vapore, l'equilibrio del primo stadio e' determinato dall'uguaglianza della velocita' della reazione diretta e di quella della reazione inversa:

$$k_1[Cl_2] = k_{-1}[Cl]^2$$

da cui:

$$[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2}$$

Con cio', la legge cinetica ricavabile dal meccanismo proposto diventa:

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$$

che e' in accordo con quella osservata sperimentalmente, ponendo:

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$$

Catalisi.

- Un catalizzatore e' una sostanza che accelera una reazione modificandone il meccanismo senza subire esso stesso delle modificazioni permanenti.

- Da sottolineare: il fatto che un catalizzatore non subisca modificazioni permanenti non significa che il catalizzatore non partecipa alla reazione! Piuttosto, significa che il catalizzatore viene modificato chimicamente in qualche stadio elementare del meccanismo, ma poi viene ripristinato nel suo stato originale in qualche altro: conseguentemente, esso non compare nella stechiometria della reazione globale.

- Il motivo per cui un catalizzatore e' in grado di accelerare una reazione consiste nel fatto che in sua presenza il meccanismo cambia completamente e l'energia di attivazione dello stadio lento nel meccanismo catalizzato e' molto piu' bassa di quella relativa al meccanismo non catalizzato.

Esempio.
Un buon esempio di catalisi e' la reazione fra Ce^{4+} e Tl^{+}. La reazione non catalizzata:

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} \quad = \quad 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

e' molto lenta poiche', procedendo in un unico stadio trimolecolare, comporta la collisione di tre ioni aventi carica dello stesso segno.

La reazione viene catalizzata da ioni Mn^{2+}. In presenza del catalizzatore, il meccanismo della reazione cambia secondo:

$$\begin{aligned} Ce^{4+} + Mn^{2+} &= Ce^{3+} + Mn^{3+} \\ Ce^{4+} + Mn^{3+} &= Ce^{3+} + Mn^{4+} \\ Mn^{4+} + Tl^{+} &= Mn^{2+} + Tl^{3+} \end{aligned}$$

L'aumento di velocita' nel meccanismo catalizzato si spiega con la sostituzione di uno stadio trimolecolare lento con tre stadi bimolecolari piu' veloci.

Come si vede, il catalizzatore, pur intervenendo in ciascuno dei tre stadi del meccansimo catalizzato, non compare nell'equazione che descrive la reazione globale.

L'equilibrio chimico.

- Finora abbiamo quasi sempre dato per scontato che una reazione chimica converta completamente i reagenti nei prodotti.

- In realta' cio' non accade sempre e in moltissimi casi la conversione dei reagenti nei prodotti e' incompleta. Un esempio di questo tipo e' stato incontrato parlando degli elettroliti deboli. Tali sostanze, in soluzione acquosa, si dissociano in ioni, ma, a differenza degli elettroliti forti, la loro dissociazione e' solo parziale. Ad esempio, solo il 5% circa della quantita' di acido acetico posta in soluzione si dissocia secondo:
$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$

- L'incompletezza di moltissime reazioni chimiche si spiega con la loro reversibilita': cioe', non solo i reagenti si trasformano in prodotti, ma avviene anche il viceversa.

- Consideriamo ad esempio la reazione che sta alla base del processo Haber, che rappresenta oggi il principale metodo di produzione dell'ammoniaca:
$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

- Se si parte da una miscela stechiometrica di H_2 e N_2 ad una certa temperatura, essi reagiranno per produrre ammoniaca. Tuttavia, appena l'ammoniaca si forma, reagisce a sua volta per ridare H_2 e N_2. La reazione che porta alla formazione di ammoniaca si dice reazione **diretta**, mentre quella che dall'ammoniaca riporta ai reagenti si dice reazione **inversa**.

- All'inizio, quando la concentrazione di H_2 e N_2 e' alta e quella di ammoniaca e' ancora bassa, la velocita' della reazione diretta e' maggiore di quella della reazione inversa.

- Col trascorrere del tempo, tuttavia, la concentrazione dei reagenti diminuisce e quella del prodotto aumenta: le velocita' della reazione diretta e di quella inversa seguono ovviamente lo stesso andamento.

- Si arrivera' necessariamente al punto in cui la velocita' della reazione diretta uguaglia quella della reazione inversa: in tale situazione, la quantita' di reagenti consumata nell'unita' di tempo dalla reazione diretta e' uguale a quella prodotta dalla reazione inversa. Analoga considerazione vale per il prodotto. Il risultato e' che **le concentrazioni di reagenti e prodotti restano invariate nel tempo e il sistema raggiunge uno stato di equilibrio**

- Lo stato di equilibrio ora descritto e' identico, nella sostanza, a quanto si era gia' visto per l'equilibrio liquido-vapore: si tratta cioe' di un equilibrio dinamico, determinato non dall'arresto di un processo, bensi' dall'uguaglianza delle velocita' di due processi antagonisti: la reazione diretta e quella inversa.

- All'equilibrio della reazione di Haber, la conversione di H_2 e N_2 in NH_3 e quella di NH_3 in H_2 e N_2 non si sono fermate, ma procedono entrambe **alla stessa velocita'**.

- La natura dinamica dell'equilibrio chimico puo' essere messa in evidenza da un semplice esperimento. Supponiamo di mettere a reagire 3 mol di H_2 e 1 mol di N_2 e di lasciare che il sistema raggiunga l'equilibrio ad una certa temperatura. In tali condizioni misuriamo il rapporto fra le concentrazioni di reagenti e prodotti. Facciamo poi un secondo esperimento, in cui partiamo da 2 mol di ammoniaca pura alla medesima temperatura: il reagente in questo esperimento era il prodotto nel precedente e, viceversa, i prodotti in questo esperimento erano i reagenti nell'esperimento precedente. In altre parole, la reazione diretta e quella inversa si sono scambiate:

$$2NH_{3(g)} = 3H_{2(g)} + N_{2(g)}$$

- La condizione per il raggiungimento dell'equilibrio rimane tuttavia la stessa, cioe':

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{velocita' della reazione}\\ \text{diretta}\end{array}} = \boxed{\begin{array}{c}\text{velocita' della reazione}\\ \text{inversa}\end{array}}$$

  Quindi, non stupisce il fatto che, se misuriamo il rapporto fra le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio nel secondo esperimento, ritroviamo esattamente lo stesso risultato gia' trovato nell'esperimento precedente.

- Da quanto sopra, e' evidente che **lo stato di equilibrio di un sistema chimico e' indipendente dalla direzione attraverso cui viene raggiunto**

- Quando un sistema chimico si trova in condizioni di equilibrio, le concentrazioni di reagenti e prodotti soddisfano ad un vincolo matematico noto come **legge dell'azione di massa**.

- Per una reazione generica:

$$r_1 R_1 + r_2 R_2 + r_3 R_3 + \cdots = p_1 P_1 + p_2 P_2 + p_3 P_3 + \cdots$$

  in condizioni di equilibrio ad una certa temperatura, la legge dell'azione di massa assume la forma:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[P_1]^{p_1}[P_2]^{p_2}[P_3]^{p_3}\cdots}{[R_1]^{r_1}[R_2]^{r_2}[R_3]^{r_3}\cdots} \\ &= \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}} \end{aligned}$$

- Esempi:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2NH_{3(g)} \qquad K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+ \quad K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

- La costante K che compare nella legge dell'azione di massa si chiama **costante di equilibrio** ed e' **indipendente** dalle concentrazioni, mentre invece dipende dalla temperatura.

- Ovviamente, il valore numerico della costante di equilibrio dipende dalle unita' di misura in cui vengono espresse le concentrazioni delle varie specie chimiche. Molto spesso, se tutti i partecipanti ad una reazione si trovano in soluzione acquosa, la concentrazione viene espressa in molarita' e la corrispondente costante di equilibrio viene di solito contrassegnata con l'indice C: K_C. Se invece tutti i partecipanti ad una reazione si trovano allo stato gassoso, e' piu' conveniente esprimere la concentrazione come pressione parziale: la corrispondente costante di equilibrio viene in genere contraddistinta dall'indice P: K_P.

- Nei casi in cui alcuni reagenti sono allo stato gassoso e altri in soluzione, si utilizza la pressione parziale per esprimere la concentrazione dei reagenti gassosi e la molarita' per esprimere la concentrazione dei reagenti in soluzione

- La relazione che lega K_C e K_P si ricava facilmente utilizzando la legge del gas ideale. In generale:

$$r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots = p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots$$

$$\begin{aligned}
K_C &= \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}} \\
&= \frac{\prod_i \left(\frac{n_{P_i}}{V}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{n_{R_i}}{V}\right)^{r_i}} \\
&= \frac{\prod_i \left(\frac{P_{P_i}}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{P_{R_i}}{RT}\right)^{r_i}} \\
&= \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{r_i}} \\
&= \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_k p_k}}{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_k r_k}} \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i}} \\
&= \left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_k p_k - \sum_k r_k} \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i}} \\
&= \frac{1}{(RT)^{\Delta n}} K_P
\end{aligned}$$

  dove Δn rappresenta semplicemente la differenza fra la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti e quella relativa ai reagenti.

- Ad esempio, per la reazione di Haber:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

  si ha:

$$\begin{aligned}
\Delta n &= 2 - (3 + 1) \\
&= -2
\end{aligned}$$

  e quindi:

$$K_C = \frac{1}{(RT)^{-2}} K_P$$

- Il valore della costante di equilibrio per una reazione fornisce un'informazione importantissima: il grado di trasformazione dei reagenti in prodotti, ovvero cio' che usualmente si chiama **lo spostamento dell'equilibrio**. Un alto valore della costante di equilibrio:

$$K = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}$$

  significa un numeratore molto piu' grande del denominatore: in condizioni di equilibrio la concentrazione dei prodotti e' molto maggiore di quella dei reagenti. In questo caso si dice che l'equilibrio e' spostato a destra o in favore dei prodotti.

- Viceversa, se la costante di equilibrio e' piccola, significa che nella legge di azione di massa il numeratore e' molto piu' piccolo del denominatore. Cioe', all'equilibrio, la concentrazione dei prodotti e' molto minore di quella dei reagenti: in questo caso si dice che la reazione e' spostata a sinistra o in favore dei reagenti.

- In alcune reazioni, uno o piu' partecipanti sono liquidi o solidi puri. Ad esempio:

$$\begin{aligned} CaCO_{3(s)} &= CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \\ CO_{2(g)} + H_{2(g)} &= CO_{(g)} + H_2O_{(l)} \end{aligned}$$

- La concentrazione di un solido o un liquido puro e' costante e viene percio' incorporata nella costante di equilibrio e **non compare nella legge dell' azione di massa**.
  Ad esempio, per la reazione:

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

  si ha:

$$\begin{aligned} K' &= \frac{P_{CO_2}[CaO]}{[CaCO_3]} \\ K'\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = K &= P_{CO_2} \end{aligned}$$

- Il fatto che la concentrazione di un solido o un liquido sia costante si puo' vedere in modo semplice:

$$\begin{aligned} C &= \frac{n}{V} \\ &= \frac{n}{G\frac{1}{d}} \\ &= \frac{n}{nM\frac{1}{d}} \\ &= \frac{1}{M\frac{1}{d}} \end{aligned}$$

- Una considerazione analoga vale per la concentrazione del solvente in reazioni che avvengono in soluzioni diluite. In questo caso, la variazione della concentrazione del solvente causata dalla reazione e' trascurabile.
  Ad esempio:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$$\begin{aligned} K' &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} \\ K'[H_2O] = K &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \end{aligned}$$

Alcune proprieta' della costante di equilibrio.

- La costante di equilibrio relativa ad una reazione in cui tutti i coefficienti stechiometrici sono stati moltiplicati per un fattore comune e' data dalla costante di equilibrio relativa alla reazione di partenza elevata al fattore comune.

$$\begin{aligned} r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots &\overset{K}{=} p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots \\ nr_1R_1 + nr_2R_2 + nr_3R_3 + \cdots &\overset{K'}{=} np_1P_1 + np_2P_2 + np_3P_3 + \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K' &= \frac{\prod_i [P_i]^{np_i}}{\prod_i [R_i]^{nr_i}} \\ &= \frac{\prod_i ([P_i]^{p_i})^n}{\prod_i ([R_i]^{r_i})^n} \\ &= \left(\frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}\right)^n \\ &= K^n \end{aligned}$$

- La costante di equilibrio della reazione inversa di una reazione data e' l'inverso della costante di equilibrio della reazione data.

$$\begin{aligned} r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots &\overset{K}{=} p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots \\ p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots &\overset{K'}{=} r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K' &= \frac{\prod_i [R_i]^{r_i}}{\prod_i [P_i]^{p_i}} \\ &= \frac{1}{\frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}} \\ &= \frac{1}{K} \end{aligned}$$

- La costante di equilibrio per una reazione somma di piu' reazioni e' data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni componenti. Ad esempio:

$$\begin{array}{rcl}
S_{(s)} + O_{2(g)} & \stackrel{K_1}{=} & SO_{2(g)} \\
SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} & \stackrel{K_2}{=} & SO_{3(g)} \\
\hline
S_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} & \stackrel{K}{=} & SO_{3(g)}
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K &= \frac{P_{SO_3}}{P_{O_2}^{3/2}} \\
&= \frac{P_{SO_2}P_{SO_3}}{P_{O_2}P_{SO_2}P_{O_2}^{1/2}} \\
&= \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}P_{O_2}^{1/2}} \\
&= K_1K_2
\end{aligned}$$

- Per reazioni **elementari** (cioe' costituite da un unico stadio) e' possibile ricavare in modo semplice la legge dell' azione di massa dalla condizione dell'uguaglianza delle velocita' della reazione diretta e inversa all'equilibrio.
  Consideriamo la reazione bimolecolare monostadio:

  $$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

  All'equilibrio deve valere:

  $$\begin{aligned} v_1 &= v_{-1} \\ k_1[A][B] &= k_{-1}[C][D] \\ K = \frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[C][D]}{[A][B]} \end{aligned}$$

- E' molto importante distinguere l'aspetto cinetico dall'aspetto termodinamico (di equilibrio) di una reazione. Da quanto sopra si vede che una costante di equilibrio puo' essere molto grande (cioe' la reazione e' molto spostata a favore dei reagenti), ma il raggiungimento della condizione di equilibrio puo' essere estremamente lento. In effetti, alcune reazioni termodinamicamente molto favorite (cioe' con costanti di equilibrio estremamente elevate), in pratica non avvengono a causa della loro lentezza.

- Si e' visto che la presenza di un catalizzatore puo' accelerare di molto una reazione lenta. La presenza di un catalizzatore, tuttavia, **non altera il valore della costante di equilibrio della reazione**. Cio' puo' essere visto in modo naïve nel caso di una reazione elementare. Rifacendoci all'esempio visto sopra, l'espressione delle costanti cinetiche in assenza di catalizzatore e':

$$
\begin{aligned}
k_1 &= A_1 \exp\left(-\frac{E_1^{\ddagger}}{RT}\right) \\
k_{-1} &= A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}^{\ddagger}}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

- Abbiamo detto che l'effetto del catalizzatore e' quello di offrire alla reazione un cammino alternativo ad energia di attivazione piu' bassa. Per una reazione elementare, l'abbassamento dell'energia di attivazione e' lo stesso per la reazione diretta e per quella inversa.

- Allora, l'espressione delle costanti cinetiche in presenza del catalizzatore sara':

$$
\begin{aligned}
k_{1,cat} &= A_1 \exp\left(-\frac{E_1^\ddagger - \Delta E}{RT}\right) \\
k_{-1,cat} &= A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}^\ddagger - \Delta E}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

e quindi la costante di equilibrio per la reazione catalizzata K_{cat} e' uguale a quella della reazione non catalizzata K:

$$
\begin{aligned}
K_{cat} &= \frac{k_{1,cat}}{k_{-1,cat}} \\
&= \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1^\ddagger - \Delta E}{RT}\right)}{A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}^\ddagger - \Delta E}{RT}\right)} \\
&= \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}{A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} \\
&= \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1^\ddagger}{RT}\right)}{A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}^\ddagger}{RT}\right)} \\
&= \frac{k_1}{k_{-1}} \\
&= K
\end{aligned}
$$

- Il quoziente di reazione.
  Il rapporto di concentrazioni prescritto dalla legge dell'azione di massa e' uguale alla costante di equilibrio solo quando le concentrazioni usate sono quelle di equilibrio. Se le concentrazioni non sono quelle all'equilibrio, il rapporto suddetto viene chiamato **quoziente di reazione** e viene indicato con la lettera Q.

- Ad esempio, per la reazione:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

  il quoziente di reazione e' dato da:

$$Q = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2} P_{N_2}}$$

  dove, a differenza della legge dell'azione di massa, le pressioni parziali corrispondono ad uno stato **qualsiasi** del sistema, in generale di non equilibrio.

- E' chiaro che, in condizioni di equilibrio, deve valere:

$$Q = K$$

- Il quoziente di reazione e' utile per conoscere in quale direzione si muovera' un sistema chimico in condizioni di non equilibrio per raggiungere uno stato di equilibrio

- Date le concentrazioni iniziali dei componenti (reagenti e/o prodotti) si puo' calcolare il quoziente di reazione. A questo punto, si possono avere tre casi:

  $Q < K$ Il rapporto delle concentrazioni e' minore del valore richiesto dalla legge dell' azione di massa. Il sistema non e' all'equilibrio e lo raggiungera' consumando reagenti (il denominatore diminuisce) e formando prodotti (il numeratore cresce) fino a che $Q = K$.

  $Q = K$ Il sistema si trova gia' in condizioni di equilibrio: le concentrazioni dei componenti non cambiano nel tempo.

  $Q > K$ Il rapporto delle concentrazioni e' maggiore del valore richiesto dalla legge dell'azione di massa. Il sistema non e' all'equilibrio e lo raggiungera' consumando prodotti (il numeratore diminuisce) e formando reagenti (il denominatore cresce) fino a che $Q = K$.

Esempio 62 *La costante di equilibrio in termini di concentrazione molare per la reazione*

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

vale 50.5 *a temperatura T. Si mescolano* 2×10^{-2} mol *di* HI, 1×10^{-2} mol *di* H_2 *e* 3×10^{-2} mol *di* I_2 *in un recipiente del volume di* 2 l *alla temperatura T. Come evolvera' la reazione?*
Il quoziente di reazione calcolato con le concentrazioni iniziali vale:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\frac{n_{I_2}}{V}} \\ &= 1.33 < \mathbf{K_C} \end{aligned}$$

Siccome $Q < K_C$, il sistema evolvera' nella direzione che porta ad un aumento di Q: $[H_2]$ e $[I_2]$ devono diminuire e $[HI]$ deve aumentare. Quindi la reazione procedera' verso destra fino a che sara' raggiunto l'equilibrio ($Q = K_C$).

L'influenza delle condizioni esterne sugli equilibri.

- Gli equilibri chimici possono essere perturbati variando la concentrazione di uno o piu' partecipanti, oppure variando le condizioni di pressione o temperatura. Gli effetti prodotti da queste perturbazioni su un equilibrio possono essere facilmente previsti sulla base del principio di Le Chatelier.

- Influenza della concentrazione.
  Se un sistema chimico si trova all'equilibrio e la concentrazione di un componente del sistema viene improvvisamente variata, il sistema non si trova piu' all'equilibrio. In base al principio di Le Chatelier, esso raggiungera' un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende ad annullare la perturbazione. Ad esempio, consideriamo la seguente reazione:
  $$H_2 + I_2 = 2HI$$
  all'equilibrio e supponiamo di ridurre improvvisamente la concentrazione (pressione parziale) di HI. Per quanto detto, immediatamente dopo la perturbazione, il sistema non si trova piu' all'equilibrio. Esso raggiungera' un nuovo stato di equilibrio producendo altro HI, cioe' cercando di annullare la diminuzione della concentrazione di HI. Analogamente, se la concentrazione di HI viene improvvisamente aumentata, il sistema reagira' consumando HI e l'equilibrio si spostera' verso sinistra.

- Alle stesse conclusioni si giunge ragionando sul quoziente di reazione. Consideriamo la reazione generica:

$$r_1R_1 + r_2R_2 + r_3R_3 + \cdots = p_1P_1 + p_2P_2 + p_3P_3 + \cdots$$

  in condizioni di equilibrio. Se improvvisamente viene aumentata la concentrazione di un reagente, il sistema non si trova piu' all'equilibrio. Il quoziente di reazione calcolato subito dopo la perturbazione:

$$Q = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}$$

  risulta minore della costante di equilibrio. Affinche' Q ridiventi uguale a K, bisogna che il denominatore diminuisca e il numeratore aumenti e cio' e' possibile solo se una parte dei reagenti si trasforma nei prodotti: l'equilibrio si sposta verso destra.

- In modo analogo, si discutono tutti gli altri possibili casi:

aumento della concentrazione di un reagente	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti
diminuzione della concentrazione di un reagente	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
aumento della concentrazione di un prodotto	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
diminuzione della concentrazione di un prodotto	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti

- Influenza della pressione.
  La pressione influenza apprezzabilmente solo quegli equilibri che coinvolgono uno o piu' componenti gassosi. Consideriamo la reazione di Haber:

  $$3H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

  Supponiamo che questo sistema si trovi all'equilibrio in un cilindro con pistone. Cosa accade se improvvisamente abbassiamo il pistone aumentando la pressione? Il principio di Le Chatelier ci dice che il sistema reagira' cercando di annullare tale perturbazione. Siccome la pressione totale del sistema e' proporzionale alla concentrazione totale di molecole:

  $$P = \frac{n_T}{V}RT$$

  un modo per annullare l'effetto dell'aumento di pressione e' quello di diminuire la concentrazione totale di molecole, ovvero il numero totale di molecole. Questo puo' essere realizzato se l'equilibrio si sposta verso la formazione di ammoniaca: in tal modo, ogni 2 mol di ammoniaca formate, scompaiono 3 mol di H_2 e 1 mol di N_2, cioe' si ha la scomparsa netta di $3 + 1 - 2 = 2$ mol di molecole.
  In generale, per gli equilibri coinvolgenti composti gassosi, un aumento di pressione spostera' l'equilibrio verso la direzione che produce una diminuzione netta del numero di molecole in fase gassosa e viceversa.

- Alla stessa conclusione si giunge analizzando l'espressione della costante di equilibrio scritta in termini di pressioni parziali:

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \\ &= \frac{(P x_{NH_3})^2}{(P x_{H_2})^3 \, P x_{N_2}} \\ &= \frac{1}{P^2} \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \end{aligned}$$

  Se la pressione aumenta, $1/P^2$ diminuisce e quindi il rapporto delle frazioni molari deve aumentare, se K_P deve restare costante. Ma un aumento del rapporto delle frazioni molari implica che la reazione si sposti verso i prodotti. In modo analogo si vede che se P diminuisce, la reazione deve spostarsi verso i reagenti.

- Se il numero di molecole di specie gassose partecipanti ad un equilibrio e' lo stesso sia al primo che al secondo membro, allora la pressione totale non ha nessuna influenza sull'equilibrio. Ad esempio:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} \\ &= \frac{(P x_{HI})^2}{P x_{H_2} P x_{I_2}} \\ &= \frac{x_{HI}^2}{x_{H_2}^3 x_{I_2}} \end{aligned}$$

- Influenza della temperatura.
Variazioni di concentrazione o di pressione spostano un equilibrio in un senso o nell'altro, ma non alterano il valore della costante di equilibrio. Una variazione di temperatura, invece, produce un cambiamento del valore della costante di equilibrio.

- La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura puo' essere razionalizzata in modo qualitativo per il caso particolare di una reazione elementare bimolecolare:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Si e' visto che, per questo caso particolare, la costante di equilibrio e' in relazione con le costanti cinetiche della reazione diretta e di quella inversa:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_{-1} \\ k_1[A][B] &= k_{-1}[C][D] \\ K = \frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[C][D]}{[A][B]} \end{aligned}$$

- Una variazione di temperatura provoca un cambiamento delle due costanti cinetiche (che dipendono dalla temperatura tramite l'equazione di Arrhenius): siccome le costanti cinetiche cambiano in modo **diverso**, anche il loro rapporto (e quindi la costante di equilibrio) cambia con la temperatura.

- La variazione della costante di equilibrio con la temperatura puo' essere predetta sulla base del principio di Le Chatelier: se una reazione e' endotermica, un aumento di temperatura (cioe' un'immissione di calore nel sistema) deve favorire la formazione dei prodotti, cioe' deve provocare un aumento della costante di equilibrio.

- In modo analogo si comprende che, per una reazione esotermica, un aumento di temperatura provoca una diminuzione della costante di equilibrio.

L'uso della costante di equilibrio nei calcoli.

- La legge dell'azione di massa rappresenta una relazione a cui devono sottostare le concentrazioni di reagenti e prodotti di una reazione **in condizioni di equilibrio**.

- Se si conoscono le concentrazioni di equilibrio, il calcolo della costante di equilibrio e' immediato.

- Piu' spesso, tuttavia, la costante di equilibrio e' nota e si vogliono conoscere le concentrazioni di equilibrio di tutti i reagenti e i prodotti di una data reazione, note le loro concentrazioni iniziali.

- A questo scopo, e' utile trattare l'equilibrio costruendo una tabella in cui vengono specificate le concentrazioni iniziali (di non equilibrio, a $t = 0$) e quelle finali, corrispondenti al raggiungimento dell'equilibrio ($t = \infty$). Le concentrazioni finali possono essere espresse in funzione di una sola di esse e di quelle iniziali, grazie alla stechiometria della reazione. In tal modo, inserendole nella legge dell'azione di massa, si ottiene una equazione contenente una sola incognita.

- Esempio.
  Il valore di K_C per la reazione:
  $$H_2 + I_2 = 2HI$$
  a 448 C e' 50.5. Si riempie un recipiente del volume di 1 l con 0.5 mol di HI a 448 C. Determinare le concentrazioni di H_2, I_2 e HI quando il sistema raggiunge l'equilibrio.
  Costruiamo la seguente tabella:

  $$\begin{array}{lllcl} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0 & 0 & & [HI]_{t=0} \\ t=\infty & \frac{1}{2}\left([HI]_{t=0}-[HI]\right) & \frac{1}{2}\left([HI]_{t=0}-[HI]\right) & & [HI] \end{array}$$

  In questo caso, le concentrazioni iniziali sono note (quelle di H_2 e I_2 sono nulle). Se indichiamo con $[HI]$ la concentrazione di equilibrio di HI, la stechiometria della reazione ci consente di ricavare le altre due concentrazioni di equilibrio. Ad esempio, per la concentrazione di equilibrio di I_2:

  $$\begin{aligned} [I_2] &= \frac{1}{2}[HI]_{reagito} \\ &= \frac{1}{2}\left([HI]_{iniziale} - [HI]_{equilibrio}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left([HI]_{t=0} - [HI]\right) \end{aligned}$$

  In modo identico si ricava la concentrazione di equilibrio di H_2 in funzione di quella di HI.
  Come detto prima, le concentrazioni di equilibrio devono soddisfare la legge dell'azione di massa:

  $$\begin{aligned} K_C &= \frac{[HI]^2}{\left(\frac{1}{2}\left([HI]_{t=0}-[HI]\right)\right)\left(\frac{1}{2}\left([HI]_{t=0}-[HI]\right)\right)} \\ &= \frac{[HI]^2}{\left(\frac{1}{2}\left([HI]_{t=0}-[HI]\right)\right)^2} \end{aligned}$$

  Come si vede, la legge dell'azione di massa diventa in questo caso un'equazione di secondo grado nell'incognita $[HI]$ e puo' quindi essere risolta facilmente. Una volta ottenuto il valore per $[HI]$, le concentrazioni di equilibrio di I_2 e H_2 vengono ricavate dalle relazioni sopra scritte.

Osservazioni.

- La concentrazione iniziale di HI non e' data direttamente, ma si ricava facilmente dai dati del problema.

- In questo esempio, non ci sono dubbi sulla direzione in cui si muovera' il sistema per raggiungere l'equilibrio a partire dalle condizioni iniziali: siccome le concentrazioni iniziali di H_2 e I_2 sono entrambe nulle, il quoziente di reazione:

$$Q = \frac{[HI]^2_{t=0}}{[H_2]_{t=0}[I_2]_{t=0}}$$

  e' infinito: esso dovra' diminuire per raggiungere il valore di K_C all'equilibrio e questo significa che dovranno formarsi H_2 e I_2, mentre un po' di HI si consumera'. Cioe' la reazione procedera' in senso inverso a quello in cui e' scritta.

- Si e' scelta la concentrazione di equilibrio di HI come incognita, ma si sarebbe potuta scegliere qualsiasi altra incognita:

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0 & 0 & & [HI]_{t=0} \\ t=\infty & [H_2] & [H_2] & & [HI]_{t=0} - 2[H_2] \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0 & 0 & & [HI]_{t=0} \\ t=\infty & [I_2] & [I_2] & & [HI]_{t=0} - 2[I_2] \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0 & 0 & & [HI]_{t=0} \\ t=\infty & \frac{1}{2}[HI]_{reagito} & \frac{1}{2}[HI]_{reagito} & & [HI]_{t=0} - [HI]_{reagito} \end{array}$$

  In ogni caso, inserendo le concentrazioni di equilibrio nella legge dell'azione di massa, si ottiene un'equazione in un'unica incognita.

- Una complicazione dell'esempio precedente potrebbe essere quella in cui le concentrazioni iniziali di tutti i partecipanti alla reazione sono non nulle. Supponiamo che nel recipiente del volume di 1 l vengano poste 0.5 mol di HI, 0.42 mol di H_2 e 0.1 mol di I_2 alla temperatura di 448 C. Quali saranno le concentrazioni dei tre partecipanti alla reazione quando il sistema raggiunge l'equilibrio?

- In questo caso, prima di costruire la tabella che descrive il sistema reagente, bisogna appurare in quale verso procedera' la reazione. A questo scopo si deve calcolare il quoziente di reazione relativo alle concentrazioni iniziali:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

$$Q = \frac{[HI]^2_{t=0}}{[H_2]_{t=0}[I_2]_{t=0}} = \frac{\left(\frac{0.5}{1}\right)^2}{\left(\frac{0.42}{1}\right)\left(\frac{0.1}{1}\right)} = 5.95$$

- Siccome $Q < K_C$, il sistema si muovera' nella direzione in cui Q aumenta fino a raggiungere il valore di equilibrio (K_C). Il modo per far aumentare Q e' quello di consumare reagenti e produrre prodotti: quindi, date le condizioni iniziali del problema, la reazione procedera' nel verso di formazione di HI.

- A questo punto si puo' costruire la tabella utile per trattare il problema. Come gia' visto, la scelta dell'incognita e' completamente arbitraria: ad esempio, poniamo come incognita la concentrazione di HI all'equilibrio:

$$\begin{array}{lllll}
 & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\
t=0 & [H_2]_{t=0} & [I_2]_{t=0} & & [HI]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2]_{t=0} - \frac{1}{2}([HI]-[HI]_{t=0}) & [I_2]_{t=0} - \frac{1}{2}([HI]-[HI]_{t=0}) & & [HI]
\end{array}$$

- Infine, le concentrazioni di equilibrio (espresse in funzione di una sola di esse), vengono inserite nella legge dell'azione di massa, che viene poi risolta rispetto all'unica incognita:

$$K_C = \frac{[HI]^2}{\left([H_2]_{t=0} - \frac{1}{2}([HI]-[HI]_{t=0})\right)\left([I_2]_{t=0} - \frac{1}{2}([HI]-[HI]_{t=0})\right)}$$

Osservazioni.

- Per trovare la concentrazione di equilibrio di I_2 in funzione della concentrazione di equilibrio di HI:

$$
\begin{aligned}
[I_2] &= \Big([I_2]_{iniziale} - [I_2]_{reagito}\Big)\\
&= \left([I_2]_{iniziale} - \frac{1}{2}[HI]_{prodotto}\right)\\
&= \left([I_2]_{iniziale} - \frac{1}{2}\Big([HI]_{equilibrio} - [HI]_{iniziale}\Big)\right)\\
&= \left([I_2]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([HI] - [HI]_{t=0}\right)\right)
\end{aligned}
$$

  In modo identico si procede per la concentrazione di equilibrio di H_2.

- Da notare che e' essenziale conoscere il verso in cui si muove la reazione per ricavare le espressioni delle concentrazioni di equilibrio. Nel caso specifico, sapendo che la reazione si muove nel verso della formazione di HI, si puo' dire che $[I_2] = \Big([I_2]_{iniziale} - [I_2]_{reagito}\Big)$. Se le concentrazioni iniziali fossero state tali da determinare il verso opposto della reazione, allora si sarebbe dovuto scrivere: $[I_2] = \Big([I_2]_{iniziale} + [I_2]_{formato}\Big)$ e ragionare di conseguenza.

- Come gia' detto in precedenza, la scelta dell'incognita e' completamente arbitraria. Da essa dipendono le espressioni delle concentrazioni di equilibrio. Ad esempio, un'alternativa alla scelta fatta sopra potrebbe essere quella di esprimere tutte le concentrazioni di equilibrio in funzione della concentrazione di I_2 reagito:

$$
\begin{array}{lllll}
 & H_2 & +I_2 & \overset{K_C}{\rightleftharpoons} & 2HI\\
t=0 & [H_2]_{t=0} & [I_2]_{t=0} & & [HI]_{t=0}\\
t=\infty & [H_2]_{t=0} - [I_2]_{reagito} & [I_2]_{t=0} - [I_2]_{reagito} & & [HI]_{t=0} + 2[I_2]_{reagito}
\end{array}
$$

$$
K_C = \frac{\Big([HI]_{t=0} + 2[I_2]_{reagito}\Big)^2}{\Big([H_2]_{t=0} - [I_2]_{reagito}\Big)\Big([I_2]_{t=0} - [I_2]_{reagito}\Big)}
$$

- Si e' detto in precedenza che lo stato di equilibrio raggiunto da un sistema chimico non dipende dalla direzione seguita dal sistema per raggiungerlo. Le concentrazioni dei componenti all'equilibrio dipendono solamente dalla composizione totale del sistema, dove per composizione totale intendiamo la composizione di ciascun **elemento** che costituisce il sistema.

- Consideriamo di nuovo la reazione:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

- Due composizioni totali identiche di questo sistema sono rappresentate nella tabella seguente:

	composizione 1	composizione 2
$[H_2]_{t=0}$	C_0	0
$[I_2]_{t=0}$	C_0	0
$[HI]_{t=0}$	0	$2C_0$

  Gli elementi costituenti il sistema sono H e I. In base a semplici considerazioni stechiometriche, si vede immediatamente che in entrambi i casi la composizione di ogni singolo elemento e': $[H]_{t=0} = [I]_{t=0} = 2C_0$.

- Vogliamo verificare che in entrambi i casi le concentrazioni di equilibrio delle tre specie molecolari componenti il sistema sono le stesse. Nel primo caso, ponendo come incognita la concentrazione di equilibrio di HI, si ha:

$$\begin{array}{llll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} \quad 2HI \\ t=0 & C_0 & C_0 & \quad\quad 0 \\ t=\infty & C_0 - \frac{1}{2}[HI] & C_0 - \frac{1}{2}[HI] & \quad\quad [HI] \end{array}$$

$$K_C \quad = \quad \frac{[HI]^2}{\left(C_0 - \frac{1}{2}[HI]\right)\left(C_0 - \frac{1}{2}[HI]\right)}$$

- Nel secondo caso, sempre ponendo come incognita la concentrazione di equilibrio di HI, si ha:

$$
\begin{array}{lllcl}
 & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\
t=0 & 0 & 0 & & 2C_0 \\
t=\infty & \frac{1}{2}(2C_0-[HI]) & \frac{1}{2}(2C_0-[HI]) & & [HI]
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[HI]^2}{\left(\frac{1}{2}(2C_0-[HI])\right)\left(\frac{1}{2}(2C_0-[HI])\right)} \\
&= \frac{[HI]^2}{\left(C_0-\frac{1}{2}[HI]\right)\left(C_0-\frac{1}{2}[HI]\right)}
\end{aligned}
$$

- Come si vede, questa espressione e' identica a quella ricavata nel primo caso e quindi le concentrazioni di equilibrio devono essere le stesse.

- In generale, data una certa reazione e le concentrazioni iniziali di tutti i partecipanti, e' possibile ottenere qualsiasi composizione iniziale equivalente a quella data (per quanto riguarda lo stato di equilibrio finale) semplicemente facendo procedere idealmente la reazione in un verso o nell'altro quanto basta ad ottenere la composizione iniziale desiderata: il bilancio di massa dell'equazione chimica assicura che la composizione totale non cambia a causa di questa operazione

- Consideriamo di nuovo il seguente sistema:

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.25\ M & 0.41\ M & & 0.33\ M \end{array}$$

  Come si puo' scrivere una composizione iniziale equivalente a quella data in cui il valore iniziale della concentrazione di HI sia nullo?

  In base a quanto appena detto, bastera' far procedere idealmente la reazione verso sinistra fino a consumare completamente le 0.33 moli per litro di HI. In seguito a questa operazione e in base alla stechiometria della reazione, le concentrazioni di H_2 e I_2 aumentano della meta' della concentrazione data di HI, in modo tale che si ottiene:

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.415\ M & 0.575\ M & & 0.0\ M \end{array}$$

  Come ulteriore esempio, una composizione iniziale equivalente a quella data in cui la concentrazione di H_2 sia 0.10 M si ottiene facendo procedere la reazione verso destra per consumare 0.15 M di H_2: le concentrazioni di I_2 e HI vengono determinate dalla stechiometria. Si ottiene cosi':

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.10\ M & 0.26\ M & & 0.63\ M \end{array}$$

  Per quanto detto in generale, ciascuna di queste condizioni iniziali (e delle infinite altre che si possono scrivere) porta alle medesime concentrazioni finali di equilibrio di tutti i partecipanti

- L'indipendenza dello stato di equilibrio dalle condizioni iniziali (purche' la concentrazione totale sia sempre la stessa), puo' essere sfruttata per semplificare alcuni problemi. Consideriamo il seguente esempio.

  La costante di equilibrio per la reazione: $H_2 + I_2 = 2HI$ e' $K_C = 50.5$ ad una certa temperatura. Quali saranno le concentrazioni di equilibrio di un sistema ottenuto mescolando 0.27 mol di H_2, 0.32 mol di I_2 e 0.56 mol di HI in un recipiente avente il volume di 1.0 l a quella temperatura? Se al sistema in equilibrio aggiungiamo 0.1 mol di HI e 0.05 mol di H_2, quali saranno le nuove concentrazioni di equilibrio?

  Il modo "standard" di rispondere al primo quesito lo abbiamo gia' illustrato: si valuta il quoziente di reazione corrispondente alle concentrazioni iniziali (che coincidono col numero di moli, dato che il volume del recipiente e' di 1.0 l), si determina cosi' il verso della reazione e si imposta la tabella per il trattamento dell'equilibrio.

  Tuttavia, possiamo anche "costruire" delle condizioni iniziali piu' semplici che porteranno allo stesso stato finale di equilibrio. Ad esempio, possiamo immaginare di partire da una situazione equivalente in cui la concentrazione iniziale di HI sia nulla. Come detto, cio' si ottiene consumando idealmente tutto lo ioduro di idrogeno posto inizialmente a reagire e producendo le corrispondenti quantita' di H_2 e I_2 che si sommano a quelle gia' presenti inizialmente:

  Da queste condizioni iniziali...

$$\begin{array}{lccccc} & H_2 & +I_2 & \overset{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.27 & 0.32 & & 0.56 \end{array}$$

  ...passiamo a queste condizioni equivalenti:

$$\begin{array}{lccccc} & H_2 & +I_2 & \overset{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.55 & 0.60 & & 0.00 \end{array}$$

  Il vantaggio e' che non c'e' da calcolare il quoziente di reazione iniziale, poiche' il verso della reazione e' immediato: sara' quello che porta alla formazione di un po' di HI.

Risolvendo il problema si ottengono i seguenti valori per le concentrazioni di equilibrio: $[H_2]_{eq} = 0.1\ mol/l$, $[I_2]_{eq} = 0.15\ mol/l$, $[HI]_{eq} = 0.9\ mol/l$.

Veniamo ora alla seconda domanda: nella situazione di equilibrio ottenuta sopra, aggiungiamo nel recipiente le ulteriori quantita' di HI e H_2 citate dall'esercizio. Chiaramente, questo significa che l'equilibrio verra' perturbato e si spostera' di conseguenza, secondo quanto abbiamo gia' visto. Dal punto di vista quantitativo, si devono considerare delle nuove condizioni iniziali in cui la concentrazione di I_2 e' quella appena trovata ($0.15\ mol/l$), mentre le concentrazioni di H_2 e HI sono quelle di equilibrio **aumentate** delle quantita' introdotte successivamente:

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.1+0.05 & 0.15 & & 0.9+0.1 \end{array}$$

Anche in questo caso si puo' procedere in modo "standard", calcolando il quoziente di reazione iniziale per stabilire la direzione in cui si spostera' l'equilibrio e impostando la tabella di conseguenza.

Tuttavia, come per il primo quesito, **nulla vieta** di "costruire" delle condizioni iniziali equivalenti piu' comode. Ad esempio, come nel caso precedente, possiamo trasformare idealmente tutto lo ioduro di idrogeno in H_2 e I_2 e trattare l'equilibrio a partire da queste condizioni iniziali.

Da queste condizioni iniziali...

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.1+0.05 & 0.15 & & 0.9+0.1 \end{array}$$

...passiamo a queste condizioni equivalenti:

$$\begin{array}{lllll} & H_2 & +I_2 & \stackrel{K_C}{=} & 2HI \\ t=0 & 0.65 & 0.65 & & 0.00 \end{array}$$

in cui non ci sono dubbi sul verso della reazione.

- Il trattamento di un equilibrio puo' risultare molto semplificato se la costante di equilibrio e' molto grande o molto piccola

- Se $K \to \infty$, allora si puo' assumere che l'equilibrio sia completamente spostato a destra: la reazione e' praticamente **completa**. In questo caso, valgono le considerazioni fatte a suo tempo per le reazioni complete: la concentrazione di equilibrio del reagente in difetto stechiometrico (reagente limitante) sara' praticamente nulla, mentre quelle degli altri reagenti e dei prodotti si ricavano molto facilmente di conseguenza. In pratica, in molti casi, una reazione con costante di equilibrio maggiore di $10^3 - 10^4$ si puo' considerare completa in prima approssimazione.

- Per esemplificare questo caso consideriamo il seguente esempio.

  La costante di equilibrio per la reazione di formazione del fosgene (Cl_2CO) a partire da CO e Cl_2 e' $K_C = 1.6 \times 10^{13}$ a 25 C. Se in un recipiente si pongono 0.15 mol/l di CO, 0.27 mol/l di Cl_2 e 0.10 mol/l di Cl_2CO, quali saranno le concentrazioni di CO, Cl_2 e Cl_2CO dopo il raggiungimento dell'equilibrio?

  $$Cl_2 + CO = Cl_2CO$$

  Prima di tutto, siccome si ha una quantita' iniziale non nulla di ciascun partecipante alla reazione, bisogna stabilire in quale verso la reazione evolvera': a tale scopo basta calcolare il quoziente di reazione per le concentrazioni iniziali.

  $$\begin{aligned} Q_\circ &= \frac{[Cl_2CO]_{t=0}}{[Cl_2]_{t=0}[CO]_{t=0}} \\ &= 2.47 \end{aligned}$$

  Siccome $Q_\circ < K_C$, l'equilibrio evolvera' verso la formazione di Cl_2CO: in tal modo il quoziente di reazione aumenta fino a diventare uguale a K_C.

Appurata la direzione in cui evolve l'equilibrio, si puo' sfruttare il fatto che $K_C \to \infty$ e considerare la reazione completa. In questa ipotesi (semplificativa) si deve prima di tutto determinare il reagente limitante: dalla semplice stechiometria della reazione e dai valori iniziali delle concentrazioni segue che il reagente limitante e' CO. Quindi, ricordando quanto detto per le reazioni complete, si puo' assumere che all'equilibrio **tutto** il reagente limitante, cioe' CO, verra' consumato. Per gli altri partecipanti alla reazione, basandosi sulla stechiometria, si puo' concludere che, all'equilibrio:

$$\begin{aligned}
[Cl_2] &= [Cl_2]_{iniziale} - [Cl_2]_{reagito} \\
&= [Cl_2]_{iniziale} - [CO]_{reagito} \\
&= [Cl_2]_{iniziale} - [CO]_{iniziale} \\
&= 0.12\, mol/l \\
[Cl_2CO] &= [Cl_2CO]_{iniziale} + [Cl_2CO]_{formato} \\
&= [Cl_2CO]_{iniziale} + [CO]_{reagito} \\
&= [Cl_2CO]_{iniziale} + [CO]_{iniziale} \\
&= 0.25\, mol
\end{aligned}$$

Naturalmente, all'equilibrio, la concentrazione di CO non puo' essere nulla (K_C e' molto grande, ma pur sempre finita). Allora, una stima della concentrazione di CO presente all'equilibrio si puo' avere sfruttando la legge dell'azione di massa e i valori approssimati per le concentrazioni di equilibrio degli altri partecipanti alla reazione:

$$\begin{aligned}
[CO] &= \frac{[Cl_2CO]}{[Cl_2]K_C} \\
&= 1.3020833 \times 10^{-13}\, mol/l
\end{aligned}$$

Come si vede, il valore di $[CO]$ all'equilibrio e' effettivamente molto piccolo.

Un modo alternativo di procedere e' quello di impostare il trattamento dell'equilibrio in modo generale e poi introdurre le semplificazioni derivanti dal valore molto grande della costante di equilibrio a livello della legge dell'azione di massa. Nel caso presente, dopo aver appurato il verso in cui evolve l'equilibrio e prendendo come incognita $[CO]$ all'equilibrio, si ha:

$$\begin{array}{llll}
 & Cl_2 & +CO & = \quad Cl_2CO \\
t=0 & [Cl_2]_{t=0} & [CO]_{t=0} & [Cl_2CO]_{t=0} \\
t=\infty & [Cl_2]_{t=0} - ([CO]_{t=0} - [CO]) & [CO] & [Cl_2CO]_{t=0} + ([CO]_{t=0} - [CO])
\end{array}$$

La legge dell'azione di massa si scrive come:

$$K_C = \frac{[Cl_2CO]_{t=0} + ([CO]_{t=0} - [CO])}{([Cl_2]_{t=0} - ([CO]_{t=0} - [CO]))\,[CO]}$$

A questo punto si sfrutta il fatto che la costante di equilibrio e' molto grande: come visto prima, la reazione si puo' considerare completa. Sotto tale ipotesi si deve stabilire chi e' il reagente limitante: cio' determinera' il valore approssimato della concentrazione di equilibrio di CO. Se il reagente limitante e' CO, allora la sua concentrazione di equilibrio sara' praticamente nulla; se il reagente limitante e' Cl_2, allora la concentrazione di equilibrio di CO sara' pari a quella iniziale diminuita della concentrazione iniziale di Cl_2. Detto in modo piu' conciso:

$$\begin{aligned}
K_C \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [CO] \approx \begin{cases} 0 & \text{se} \quad \frac{[CO]_{t=0}}{[Cl_2]_{t=0}} \leq 1 \\ [CO]_{t=0} - [Cl_2]_{t=0} & \text{se} \quad \frac{[CO]_{t=0}}{[Cl_2]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}
\end{aligned}$$

Come abbiamo gia' visto, si ha $[CO]_{t=0}/[Cl_2]_{t=0} < 1$ (cioe' il reagente limitante e' CO). Quindi si puo' assumere $[CO] \approx 0$.

Questo valore approssimato puo' essere sfruttato per semplificare la legge dell'azione di massa:

$$[CO] \approx 0 \quad \Rightarrow \quad [CO]_{t=0} - [CO] \approx [CO]_{t=0}$$

e quindi:

$$K_C \approx \frac{[Cl_2CO]_{t=0} + [CO]_{t=0}}{([Cl_2]_{t=0} - [CO]_{t=0})\,[CO]}$$

Naturalmente, non si puo' sostituire 0 al posto del termine $[CO]$ al denominatore, altrimenti l'espressione perde significato.

A questo punto si puo' facilmente ricavare l'incognita:

$$\begin{aligned} [CO] &\approx \frac{[Cl_2CO]_{t=0} + [CO]_{t=0}}{([Cl_2]_{t=0} - [CO]_{t=0})\, K_C} \\ &= 1.3020833 \times 10^{-13}\, mol/l \end{aligned}$$

Ovviamente, il valore che si ottiene e' lo stesso di quello ottenuto con la trattazione precedente: in effetti, i due modi di procedere sono identici, differendo solo nella forma.

Ha interesse confrontare il risultato ottenuto sfruttando l'approssimazione della reazione completa con il risultato che si puo' ottenere senza approssimazioni.

Riprendiamo la legge dell'azione di massa:

$$K_C = \frac{[Cl_2CO]_{t=0} + ([CO]_{t=0} - [CO])}{([Cl_2]_{t=0} - ([CO]_{t=0} - [CO]))\,[CO]}$$

Ordinando rispetto alle potenze decrescenti di $[CO]$ si ottiene un'equazione di secondo grado, la cui soluzione e':

$$\begin{aligned}[CO] &= \frac{1}{2K_C}\{-(K_C[Cl_2]_{t=0} - K_C[CO]_{t=0} + 1) + \\ &\quad \sqrt{(K_C[Cl_2]_{t=0} - K_C[CO]_{t=0} + 1)^2 + 4K_C([Cl_2CO]_{t=0} + [CO]_{t=0})}\Big\} \\ &= 1.3020833 \times 10^{-13}\, mol/l\end{aligned}$$

(La soluzione che si otterrebbe prendendo il radicale col segno negativo va scartata perche' porterebbe ad una concentrazione negativa)

Come si vede, il risultato e' identico entro le cifre riportate, dimostrando che l'approssimazione adottata e' soddisfacente.

NOTA: per ottenere il valore corretto dalla soluzione dell'equazione di secondo grado, si devono fare i calcoli con una elevata precisione (ad esempio 30 cifre significative): una precisione insufficiente porta a un risultato che puo' essere molto diverso. Ad esempio, se lo stesso calcolo si esegue con una precisione di solo 12 cifre significative (che e' una precisione confrontabile con quella di una normale calcolatrice tascabile), il risultato che si ottiene e' $[CO] = 3.125 \times 10^{-13}\, mol/l$.

- Se $K \to 0$, allora si puo' assumere che l'equilibrio sia completamente spostato a sinistra (verso i reagenti) e quindi che la reazione in pratica non avvenga; questo comporta la possibilita' di trascurare la quantita' di reagenti consumata e quella di prodotti formata dalla reazione e cio' puo' semplificare molto il problema.

- Esemplifichiamo questo caso con il seguente esempio.

  La costante di equilibrio per la reazione:

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$$

  e' $K_C = 6.66 \times 10^{-12}$. In un recipiente si pone una concentrazione $C^\circ_{CO_2} = 0.23\ M$ di CO_2 e una concentrazione $C^\circ_{CO} = 0.03\ M$ di CO. Calcolare la composizione del sistema dopo il raggiungimento dell'equilibrio.

  In questo caso, non ci sono dubbi sulla direzione in cui evolvera' la reazione per raggiungere l'equilibrio: siccome la concentrazione iniziale di O_2 e' nulla, il quoziente di reazione iniziale vale 0 e quindi la reazione si spostera' verso destra per formare un po' di O_2 e far quindi aumentare il quoziente di reazione fino al valore prescritto dalla costante di equilibrio.

  Appurata la direzione in cui si evolve la reazione, possiamo sfruttare il fatto che $K_C \to 0$. In pratica, questo significa che la reazione si sposta si' verso destra, ma di molto poco. In altre parole, possiamo dire che e' sufficiente che si formi una quantita' piccolissima di O_2 affinche' il quoziente di reazione diventi uguale alla costante di equilibrio. Se assumiamo che si formi una quantita' trascurabilmente piccola di O_2, possiamo altresi' assumere che le concentrazioni di equilibrio di CO_2 e CO rimangano praticamente inalterate:

$$\begin{aligned} [CO_2] &= C^\circ_{CO_2} \\ [CO] &= C^\circ_{CO} \end{aligned}$$

Come visto nel caso precedente, la concentrazione di equilibrio di O_2 non puo' essere nulla (la reazione si sposta molto poco verso destra, ma si deve pur spostare in quella direzione per far aumentare quanto basta il quoziente di reazione). Allora, una stima del valore di $[O_2]$ all'equilibrio si ottiene sfruttando la legge dell'azione di massa e i valori approssimati delle altre due concentrazioni:

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[CO]\sqrt{[O_2]}}{[CO_2]} \\
\sqrt{[O_2]} &= K_C\frac{[CO_2]}{[CO]} \\
[O_2] &= \left(K_C\frac{[CO_2]}{[CO]}\right)^2 \\
&= 2.6071236 \times 10^{-21}\ mol/l
\end{aligned}
$$

Come si vede, la concentrazione di equilibrio di O_2 e' effettivamente molto piccola, come ci si poteva aspettare dalle considerazioni fatte prima sul valore della costante di equilibrio.

In modo analogo a quanto visto per il caso $K \to \infty$, si puo' procedere in modo alternativo impostando il trattamento generale dell'equilibrio ed introducendo le semplificazioni derivanti dal valore molto piccolo della costante di equilibrio a livello della legge dell'azione di massa. Scegliendo come incognita la concentrazione di equilibrio di O_2:

$$\begin{array}{lllll} & CO_2 & = & CO & +\frac{1}{2}O_2 \\ t=0 & [CO_2]_{t=0} & & [CO]_{t=0} & 0 \\ t=\infty & [CO_2]_{t=0}-2[O_2] & & [CO]_{t=0}+2[O_2] & [O_2] \end{array}$$

La legge dell'azione di massa si scrive come:

$$K_C = \frac{([CO]_{t=0}+2[O_2])\sqrt{[O_2]}}{([CO_2]_{t=0}-2[O_2])}$$

A questo punto si sfrutta il fatto che la costante di equilibrio e' molto piccola: come gia' detto, cio' implica che la quantita' di O_2 formata sara' molto piccola e quindi trascurabile rispetto alle concentrazioni iniziali degli altri due partecipanti. In modo conciso:

$$\begin{array}{lll} K_C \to 0 & \Rightarrow & [O_2] \approx 0 \\ & \Rightarrow & [CO_2]_{t=0}-2[O_2] \approx [CO_2]_{t=0} \\ & & [CO]_{t=0}+2[O_2] \approx [CO]_{t=0} \end{array}$$

Quindi la legge dell'azione di massa puo' essere semplificata in:

$$K_C \approx \frac{[CO]_{t=0}\sqrt{[O_2]}}{[CO_2]_{t=0}}$$

Anche in questo caso non si puo' sostituire 0 al posto di $[O_2]$ al numeratore, altrimenti l'espressione perde significato.

A questo punto:

$$\begin{aligned} \sqrt{[O_2]} &\approx K_C\frac{[CO_2]_{t=0}}{[CO]_{t=0}} \\ [O_2] &\approx \left(K_C\frac{[CO_2]_{t=0}}{[CO]_{t=0}}\right)^2 \\ &= \left(K_C\frac{C^\circ_{CO_2}}{C^\circ_{CO}}\right)^2 \\ &= 2.6071236 \times 10^{-21}\ mol/l \end{aligned}$$

Ovviamente, il risultato e' identico a quello ottenuto con l'impostazione precedente.

Anche in questo caso e' utile confrontare il risultato approssimato con quello ottenibile senza approssimazioni.

Riscriviamo la legge dell'azione di massa:

$$K_C = \frac{([CO]_{t=0} + 2[O_2])\sqrt{[O_2]}}{([CO_2]_{t=0} - 2[O_2])}$$

Ordinando rispetto alle potenze decrescenti di $[O_2]$ si ottiene:

$$2[O_2]^{\frac{3}{2}} + 2K_C[O_2] + C^{\circ}_{CO}[O_2]^{\frac{1}{2}} - K_C C^{\circ}_{CO_2} = 0$$

Questa equazione puo' essere risolta per via numerica e fornisce:

$$[O_2] = 2.6071236 \times 10^{-21}\ mol/l$$

che coincide con il valore trovato con il metodo approssimato, entro le cifre significative riportate.

Questo esempio mostra, tra l'altro, come a volte la soluzione esatta di un problema di equilibrio possa essere ottenuta solo per via numerica (cioe', l'equazione scritta piu' sopra non puo' essere risolta solo con carta e matita); in questi casi, eventuali approssimazioni che possono essere utilizzate grazie all'analisi del valore della costante di equilibrio possono portare ad una sostanziale semplificazione.

Gli equilibri acido-base.

- Gli equilibri acido-base sono di fondamentale importanza, ad esempio, in praticamente tutti i processi biologici.

- E' stato gia' introdotto in precedenza il concetto di acido e base secondo Arrhenius e si sono messe in evidenza alcune sue limitazioni.

- Una definizione di acido e base piu' generale venne enunciata indipendentemente da Lowry e Brönsted nel 1923.

  > Un acido e' una specie chimica capace di cedere un protone, mentre una base e' una specie chimica capace di acquistare un protone.

- La definizione di Lowry e Brönsted scaturi' dalle scoperte (successive ad Arrhenius) circa lo stato dello ione idrogeno in acqua. Si giunse infatti a provare in modo definitivo che in soluzione acquosa non esistono ioni H^+, ancorche' idratati. Piuttosto, lo ione idrogeno si lega ad (almeno) una molecola di acqua per formare la specie ionica H_3O^+, detta ione idronio

- Sulla base di cio', la ionizzazione di HCl in acqua poteva venire interpretata come il trasferimento di uno ione H^+ da HCl ad H_2O, piuttosto che come una semplice dissociazione:
$$HCl_{(aq)} + H_2O = Cl^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

- Allo stesso modo, la ionizzazione dell'ammoniaca poteva essere vista sempre come un trasferimento protonico da una molecola di acqua all'ammoniaca:
$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

- Nella definizione di Lowry e Brönsted, cio' che caratterizza un acido o una base e' la capacita' di cedere o accettare, rispettivamente, uno ione idrogeno.

- Chiaramente, tutti gli acidi di Arrhenius sono anche acidi di Lowry e Brönsted; inoltre, le basi tipiche di Arrhenius (gli idrossidi) sono anche basi secondo Lowry e Brönsted nel senso che, dissociandosi, producono ioni OH^-, che costituiscono la base vera e propria secondo Lowry e Brönsted. La definizione di Lowry e Brönsted include senza problemi anche quelle basi (come l'ammoniaca) che non contengono gruppi ossidrilici nella formula molecolare

- Si vede subito che la definizione di Lowry e Brönsted implica che le proprieta' acide o basiche di una determinata specie chimica non possano essere considerate isolatamente, ma sempre in rapporto ad un'altra specie chimica che consente alla prima di cedere o acquistare un protone

- Ad esempio, il cloruro di idrogeno e' un acido molto forte in soluzione acquosa, ma e' praticamente indissociato in benzene, un solvente organico. Il motivo di cio' e' che, mentre l'acqua puo' comportarsi da base ed acquistare il protone ceduto da HCl, il benzene non ha nessuna proprieta' basica e quindi impedisce al cloruro di idrogeno di cedere un protone.

- In altre parole, un acido potra' comportarsi da acido solo in presenza di un'altra specie chimica che puo' acquistare il protone da esso ceduto, e comportarsi cosi' da base. Analogamente, una base puo' comportarsi come tale solo in presenza di qualche specie chimica che le possa cedere un protone, comportandosi cosi' da acido

- Abbiamo appena visto che l'acqua e' un solvente capace sia di cedere che di acquistare protoni. Tuttavia l'acqua non e' certo essenziale per le reazioni acido base (cosa che invece e' insita nella definizione di Arrhenius)

- Un qualsiasi acido reagisce con qualsiasi base. Ad esempio:

$$\begin{aligned} HCl + NH_3 &= NH_4^+ + Cl^- \\ HBr + NH(CH_3)_2 &= NH_2(CH_3)_2^+ + Br^- \end{aligned}$$

- Da quanto detto, appare evidente che la definizione di Lowry e Brönsted si estende anche alle soluzioni non acquose. Ad esempio, HCl si ionizza anche in ammoniaca liquida secondo la reazione:

$$HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-$$

Anche in questo caso, si ha il trasferimento di un protone da HCl all'ammoniaca.

- Quando un acido di Lowry e Brönsted cede un protone, esso diventa automaticamente una specie capace di accettare un protone, cioe' una base. Analogamente, quando una base di Lowry e Brönsted acquista un protone, essa diventa automaticamente una specie capace di cedere un protone, cioe' un acido.

- Consideriamo, ad esempio, la ionizzazione dell'ammoniaca in soluzione acquosa:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

La base NH_3 accetta un protone dall'acqua diventando NH_4^+. D'altro canto, NH_4^+ puo' ora cedere il protone e quindi e' un acido.

- Quindi, ad ogni acido corrisponde una base, che ne differisce per la mancanza di un protone e ad ogni base corrisponde un acido, che differisce da essa per la presenza di un protone.

- Un acido e la corrispondente base o viceversa costituiscono una cosiddetta **coppia coniugata acido base**. Esempi di coppie coniugate acido base:

$$\begin{array}{ll} HCl & Cl^- \\ CH_3COOH & CH_3COO^- \\ HNO_3 & NO_3^- \\ NH_4^+ & NH_3 \end{array}$$

- Specie anfiprotiche.

  Alcune specie chimiche (dette anfiprotiche) possono sia cedere che acquistare un protone: esse si comportano quindi sia da acidi che da basi di Lowry e Brönsted

- La specie anfiprotica piu' importante e' senz'altro l'acqua: essa puo' comportarsi da base, accettando un protone da un acido e formando lo ione idronio:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

  oppure da acido, cedendo un protone ad una base e trasformandosi in ione ossidrile:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

- Nel primo caso, la coppia coniugata coinvolgente l'acqua e' H_3O^+/H_2O, nel secondo caso, la coppia coniugata e' H_2O/OH^-.

- Altre specie anfiprotiche comuni sono gli anioni di acidi poliprotici. Ad esempio, l'acido solforoso, H_2SO_3, e' un acido biprotico che puo' dissociare due protoni in due stadi distinti:

$$\begin{aligned} H_2SO_3 + H_2O &= HSO_3^- + H_3O^+ \\ HSO_3^- + H_2O &= SO_3^{2-} + H_3O^+ \end{aligned}$$

  Lo ione idrogeno solfito, HSO_3^-, puo' sia cedere un ulteriore protone comportandosi da acido, che accettare un protone per ridare l'acido solforoso e comportarsi quindi da base. In altre parole, la specie HSO_3^- e' la base della coppia coniugata H_2SO_3/HSO_3^- e l'acido della coppia coniugata HSO_3^-/SO_3^{2-}.

- La **forza di un acido** e' misurata dalla sua tendenza a cedere un protone. Ad esempio, HCl e' completamente dissociato in H_2O e quindi e' un acido forte. D'altro canto, CH_3COOH e' scarsamente dissociato e quindi e' un acido debole

- Da sottolineare: secondo la definizione di Lowry e Brönsted, la forza di una acido dipende dal solvente in cui l'acido viene sciolto. Ad esempio, abbiamo visto che, contrariamente a quanto avviene in soluzione acquosa, HCl e' indissociato in benzene perche' questa sostanza ha proprieta' basiche scarsissime e quindi non consente a HCl di cedere protoni. Un discorso analogo vale ovviamente per la forza delle basi

- Tratteremo esculsivamente gli equilibri acido base in soluzione acquosa

- Alla luce di cio' che sappiamo sugli equilibri in generale, possiamo dire che la forza di un acido e' misurata quantitativamente dalla costante di equilibrio relativa alla sua reazione di dissociazione

- Per l'acido generico HA, si ha:

$$HA + H_2O \overset{K_A}{=} A^- + H_3O^+$$

La reazione di ionizzazione acida e' tanto piu' spostata a destra quanto maggiore e' il valore di K_A:

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Quindi possiamo dire che un acido e' tanto piu' forte quanto maggiore e' la costante di equilibrio relativa alla sua ionizzazione.

- La costante di ionizzazione dell'acido acetico ha un valore di 1.8×10^{-5}, il che dice che l'acido acetico e' un acido debole. D'altro canto, la costante di ionizzazione dell'acido cloridrico vale $\approx 10^7$, e quindi diciamo che HCl e' un acido forte.

- Alcuni esempi di acidi forti e deboli:

$$\begin{array}{lcll}
CH_3COOH + H_2O & = & CH_3COO^- + H_3O^+ & K_A = 1.8 \times 10^{-5} \\
HCN + H_2O & = & CN^- + H_3O^+ & K_A = 4.0 \times 10^{-10} \\
HClO + H_2O & = & ClO^- + H_3O^+ & K_A = 3.5 \times 10^{-8} \\
H_3PO_4 + H_2O & = & H_2PO_4^- + H_3O^+ & K_A = 7.5 \times 10^{-3} \\
H_2PO_4^- + H_2O & = & HPO_4^{2-} + H_3O^+ & K_A = 6.2 \times 10^{-8} \\
HPO_4^{2-} + H_2O & = & PO_4^{3-} + H_3O^+ & K_A = 3.6 \times 10^{-13} \\
HCl + H_2O & = & Cl^- + H_3O^+ & K_A \approx 10^7 \\
HNO_3 + H_2O & = & NO_3^- + H_3O^+ & K_A \to \infty \\
H_2SO_4 + H_2O & = & HSO_4^- + H_3O^+ & K_A \approx 10^2 \\
HSO_4^- + H_2O & = & SO_4^{2-} + H_3O^+ & K_A = 1.2 \times 10^{-2}
\end{array}$$

- In completa analogia con quanto appena detto per gli acidi, la forza di una base e' misurata quantitativamente dalla sua costante di ionizzazione basica. Per una generica base B:

$$B + H_2O \overset{K_B}{=} HB^+ + OH^-$$

si ha:

$$K_B = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

da cui si vede che la tendenza della base ad acquistare un protone e' tanto maggiore quanto maggiore e' il valore di K_B

- Alcuni esempi:

$$\begin{array}{lcll}
NH_3 + H_2O & = & NH_4^+ + OH^- & K_B = 1.8 \times 10^{-5} \\
(CH_3)_2NH + H_2O & = & (CH_3)_2NH_2^+ + OH^- & K_B = 7.4 \times 10^{-4} \\
(CH_3)_3N + H_2O & = & (CH_3)_3NH^+ + OH^- & K_B = 7.4 \times 10^{-5} \\
H_2NNH_2 + H_2O & = & H_2NNH_3^+ + OH^- & K_B = 8.5 \times 10^{-7} \\
H_2NNH_3^+ + H_2O & = & H_3NNH_3^{2+} + OH^- & K_B = 8.9 \times 10^{-16}
\end{array}$$

- Si e' visto che la definizione di Lowry e Brönsted implica l'esistenza di coppie coniugate acido base.

- E' chiaro che maggiore e' la tendenza della specie acida di una coppia a cedere un protone e minore deve essere la tendenza della specie basica coniugata ad accettarlo. Detto in altri termini, una maggiore tendenza da parte della specie acida a cedere un protone e' sintomo di una stabilita' minore della specie protonata; ma cio' implica una stabilita' maggiore della specie priva del protone (cioe' la base coniugata) e questo, a sua volta, implica una minore tendenza da parte della specie priva del protone a riacquistarlo

- Ovviamente vale anche il viceversa: maggiore e' la tendenza ad acquistare un protone da parte della specie basica di una coppia coniugata, e minore deve essere la tendenza a cederlo da parte della corrispondente specie acida

- Si puo' quindi concludere che le forze di un acido e della sua base coniugata sono correlate in maniera inversa: la forza della specie acida cresce al diminuire della forza della specie basica, e viceversa

- Quantificheremo in seguito questa affermazione. Per ora diamo solo alcuni esempi:

forza dell'acido ↑				forza della base ↓
HCl	$K_A \to \infty$	Cl^-	$K_B \to 0$	
$HClO_4$	$K_A \to \infty$	ClO_4^-	$K_B \to 0$	
H_3O^+	$K_A = 1$	H_2O	$K_B = 1 \times 10^{-14}$	
CH_3COOH	$K_A = 1.8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$K_B = 5.6 \times 10^{-10}$	
$HClO$	$K_A = 3.5 \times 10^{-8}$	ClO^-	$K_B = 2.9 \times 10^{-7}$	
NH_4^+	$K_A = 5.6 \times 10^{-10}$	NH_3	$K_B = 1.8 \times 10^{-5}$	
H_2O	$K_A = 1.0 \times 10^{-14}$	OH^-	$K_B = 1$	
CH_4	$K_A \to 0$	CH_3^-	$K_B \to \infty$	

- Secondo la definizione di Lowry e Brönsted le reazioni di ionizzazione acida o basica sono dei processi di trasferimento di un protone. Questo implica che tali reazioni coinvolgano sempre **due** coppie coniugate acido base: la specie acida della prima coppia cede un protone alla specie basica della seconda coppia; si ottiene cosi' la base coniugata della specie acida della prima coppia e l'acido coniugato della specie basica della seconda coppia.

$$\begin{array}{lllll} HCl & +H_2O & = & Cl^- & +H_3O^+ \\ \text{acido}_1 & +\text{base}_2 & = & \text{base}_1 & +\text{acido}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} NH_3 & +H_2O & = & NH_4^+ & +OH^- \\ \text{base}_1 & +\text{acido}_2 & = & \text{acido}_1 & +\text{base}_2 \end{array}$$

- La descrizione delle reazioni acido base secondo Lowry e Brönsted e' molto simile a quella delle reazioni redox: in quel caso la reazione coinvolge due coppie redox, ciascuna delle quali e' costituita da una forma ridotta (ricca di elettroni) e da una forma ossidata (ottenuta dalla forma ridotta per perdita di elettroni).

L'autoionizzazione dell'acqua.

- Si e' detto che l'acqua e' una specie anfiprotica, cioe' puo' comportarsi sia da acido che da base di Lowry e Brönsted.

- Alla luce di cio', non stupisce il fatto che, in acqua pura, esista una concentrazione non nulla di ioni idronio e ioni ossidrile. Tali ioni si originano da una reazione fra le molecole di acqua che viene detta di **autoionizzazione**, perche' in tale reazione una molecola di acqua agisce da acido nei confronti di un'altra molecola identica, che si comporta pero' da base:

$$\begin{aligned} H_2O + H_2O &= H_3O^+ + OH^- \\ 2H_2O &= H_3O^+ + OH^- \end{aligned}$$

- Le coppie coniugate coinvolte in questa reazione sono H_3O^+/H_2O e H_2O/OH^-:

$$\begin{array}{lllll} H_2O & +H_2O & = & OH^- & +H_3O^+ \\ \text{acido}_1 & +\text{base}_2 & = & \text{base}_1 & +\text{acido}_2 \end{array}$$

- La costante di equilibrio relativa alla reazione di autoionizzazione dell'acqua si indica generalmente con K_W ed e' data da:

$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

(come abbiamo visto in generale, la concentrazione dell'acqua si assume costante ed e' quindi compresa nel valore di K_W)
Il valore di K_W e' 1×10^{-14} a 25 C.

- La legge dell'azione di massa relativa all'autoionizzazione dell'acqua e' particolarmente importante: essa rappresenta un vincolo che lega la concentrazione di H_3O^+ a quella di OH^- non solo in acqua pura, ma **in qualsiasi soluzione acquosa in condizioni di equilibrio**.

- L'espressione di K_W afferma che le concentrazioni di H_3O^+ e OH^- in una soluzione acquosa sono inversamente proporzionali: se una e' molto grande, l'altra deve essere molto piccola, in modo che il loro prodotto sia sempre uguale a K_W.

- In acqua pura, l'unica fonte di ioni H_3O^+ e OH^- e' la reazione di autoionizzazione. Dalla stechiometria di tale reazione, si vede che gli ioni H_3O^+ e OH^- vengono formati in ugual concentrazione. Questo consente di ricavare immediatamente il valore comune di tale concentrazione:

$$\begin{array}{lllll} & 2H_2O & \overset{K_W}{=} & H_3O^+ & +OH^- \\ t=0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & & & [H_3O^+] & [H_3O^+] \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_W &= [H_3O^+]^2 \\ [H_3O^+] &= \sqrt{K_W} = 1 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

  In acqua pura, si ha dunque: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}\ mol/l$.

- Una soluzione acquosa si definisce **acida, neutra o basica** a seconda che la concentrazione di ioni idronio sia maggiore, uguale o minore, rispettivamente, del valore che essa ha in acqua pura:

$$\begin{array}{ll} [H_3O^+] > 1 \times 10^{-7} & \text{soluzione acida} \\ [H_3O^+] = 1 \times 10^{-7} & \text{soluzione neutra} \\ [H_3O^+] < 1 \times 10^{-7} & \text{soluzione basica} \end{array}$$

- Siccome la concentrazione di ioni idronio nelle soluzioni acquose di interesse e' sempre numericamente molto piccola (ad esempio in acqua pura si ha $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$), si usa esprimerla in termini della funzione p, definita come:

$$pX = -\log([X])$$

- L'utilita' della funzione p sta nel fatto che essa consente di esprimere una concentrazione molto piccola con un numero semplice. Ad esempio:
$$[X] = 1 \times 10^{-8} \Rightarrow pX = 8$$

- Dalla definizione della funzione p, e' chiaro che deve valere:
$$[X] = 10^{-pX}$$

- Per le soluzioni acquose si parla quindi di pH, intendendo con cio':
$$pH = -\log\left([H_3O^+]\right)$$
oppure di pOH:
$$pOH = -\log\left([OH^-]\right)$$

- La legge dell'azione di massa relativa all'equilibrio di auto-ionizzazione dell'acqua puo' essere espressa in termini della funzione p nel modo seguente:
$$\begin{aligned} K_W &= [H_3O^+][OH^-] \\ -\log K_W &= -\log\left([H_3O^+][OH^-]\right) \\ &= -\log\left([H_3O^+]\right) - \log\left([OH^-]\right) \\ pK_W = 14 &= pH + pOH \end{aligned}$$

- Si e' visto prima che, in acqua pura all'equilibrio, si ha: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$. In termini di funzione p, possiamo equivalentemente dire che il pH dell'acqua pura in condizioni di equilibrio e' 7.

- Da notare che, per come e' definita la funzione p, **maggiore** e' il valore di pH e **minore** e' la concentrazione di ioni idronio, e viceversa.

- L'acidita' o basicita' di una soluzione acquosa puo' essere definita equivalentemente in termini di pH:

$[H_3O^+] > 1 \times 10^{-7}$	$pH < 7$	soluzione acida
$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$	$pH = 7$	soluzione neutra
$[H_3O^+] < 1 \times 10^{-7}$	$pH > 7$	soluzione basica

Calcoli di pH.
Il pH dell'acqua pura in condizioni di equilibrio e' pari a 7. La presenza di un acido o di una base in soluzione acquosa modifica la concentrazione di ioni idronio e quindi il pH. In generale, un acido cedera' protoni all'acqua aumentando la concentrazione di ioni idronio; viceversa, una base acquistera' protoni dall'acqua formando ioni ossidrile e quindi diminuira' la concentrazione degli ioni idronio.

- pH di una soluzione contenente un acido forte.
  Sia C_0 la concentrazione iniziale dell'acido HA. Siccome l'acido e' forte, esso sara' completamente dissociato. In altre parole, si puo' assumere che la reazione di ionizzazione acida:
  $$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$$
  sia completa, ovvero che la costante di equilibrio relativa alla reazione sia molto grande ($K_A \to \infty$).
  In linea di principio, gli ioni idronio in soluzione provengono sia dalla ionizzazione dell'acido che dall'autoionizzazione dell'acqua. Tuttavia, se C_0 non e' molto piccola, la concentrazione di ioni idronio proveniente dall'autoionizzazione dell'acqua puo' essere ragionevolmente trascurata rispetto a quella prodotta dalla ionizzazione dell'acido. Infatti, abbiamo visto che in acqua pura si ha $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$; inoltre, gli ioni idronio prodotti dalla ionizzazione dell'acido reprimono l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua per il principio di Le Chatelier: ne segue che in presenza dell'acido la concentrazione di ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua e' minore di 1×10^{-7}. Per $C_0 > 1 \times 10^{-5}$, dunque, la concentrazione di ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua e' meno di un centesimo di quella proveniente dalla ionizzazione dell'acido.
  Se l'autoionizzazione dell'acqua puo' essere trascurata, il calcolo del pH e' semplicissimo: dalla stechiometria della reazione (che si puo' assumere completa) si ricava:
  $$[H_3O^+] = C_0$$
  e quindi: $pH = -\log C_0$

- pH di una soluzione contenente una base forte.
  E' perfettamente analogo al caso di un acido forte. Indichiamo con C_0 la concentrazione iniziale della generica base B. Siccome la base e' forte, si puo' assumere che la reazione di ionizzazione basica:

  $$B + H_2O = BH^+ + OH^-$$

  sia completa, ovvero che la costante di equilibrio relativa alla reazione sia molto grande ($K_B \to \infty$).
  Da notare che abbiamo scritto una generica base forte di Lowry e Brönsted, cioe' una specie che acquista protoni dall'acqua. Nel caso la base sia un idrossido come $NaOH$, la specie basica vera e propria e' lo ione ossidrile che si forma in seguito alla dissociazione:

  $$NaOH = Na^+ + OH^-$$

  In entrambi i casi, come si vede, l'effetto e' quello di produrre un aumento della concentrazione di ioni ossidrile in soluzione.
  In analogia a quanto visto nel caso di un acido forte, va osservato che gli ioni ossidrile in soluzione provengono sia dalla ionizzazione della base che dall'autoionizzazione dell'acqua. Tuttavia, per motivi analoghi a quelli gia' visti nel caso precedente, se C_0 non e' troppo piccola, la concentrazione di ioni ossidrile provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua puo' venire ragionevolmente trascurata.
  In tale ipotesi, dalla stechiometria della reazione di ionizzazione basica e dall'assunzione della sua completezza si ricava:

  $$[OH^-] = C_0$$

  Infine, per il calcolo del pH, basta osservare che le concentrazioni di ioni idronio e ossidrile sono sempre legate dalla legge dell'azione di massa per l'autoionizzazione dell'acqua:

  $$\begin{aligned} [H_3O^+][OH^-] &= K_W \\ [H_3O^+] &= \frac{K_W}{[OH^-]} \\ pH &= -\log\left(\frac{K_W}{[OH^-]}\right) \end{aligned}$$

- pH di una soluzione contenente un acido debole.
  Sia C_0 la concentrazione iniziale dell'acido HA. Siccome ora l'acido e' debole, la reazione di ionizzazione acida non sara' completa (in questo caso, la costante di equilibrio della reazione K_A avra' un valore finito). Solo una parte dell'acido inizialmente presente in soluzione si ionizzera' secondo l'equazione:

  $$HA + H_2O \overset{K_A}{=} H_3O^+ + A^-$$

  La concentrazione delle varie specie all'equilibrio va calcolata utilizzando il metodo generale sviluppato in precedenza.

  $$\begin{array}{lllll} & HA & +H_2O & \overset{K_A}{=} & H_3O^+ & +A^- \\ t=0 & C_0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & C_0-[H_3O^+] & & & [H_3O^+] & [H_3O^+] \end{array}$$

  Nell'impostare la trattazione dell'equilibrio di ionizzazione la concentrazione iniziale di ioni idronio nella soluzione si e' assunta nulla: cio' non e' rigorosamente valido, in quanto prima dell'aggiunta dell'acido debole, l'acqua contiene gli ioni idronio che provengono dall'autoionizzazione. Tuttavia, come gia' osservato nel caso di un acido forte, se i valori di C_0 **e** $\mathbf{K_A}$ non sono troppo piccoli, gli ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua possono essere trascurati.
  Inserendo le concentrazioni di equilibrio nella legge dell'azione di massa si ottiene:

  $$K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0-[H_3O^+]}$$

  che puo' essere risolta per ottenere $[H_3O^+]$ e quindi il pH.

Molto spesso, la costante di ionizzazione dell'acido debole e' talmente piccola da consentire l'approssimazione $K_A \to 0$, vista parlando dell'equilibrio chimico in generale. In questo caso, se si puo' assumere che la reazione in pratica non avvenga, la concentrazione di equilibrio dell'acido risulta pari a quella iniziale, cioe' C_0; la concentrazione di equilibrio degli ioni idronio si puo' poi ricavare utilizzando la legge dell'azione di massa con il valore approssimato per la concentrazione di equilibrio dell'acido debole:

$$\begin{aligned} K_A &\approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \\ [H_3O^+] &\approx \sqrt{K_A C_0} \end{aligned}$$

Alternativamente:

$$\begin{array}{llllll} & HA & +H_2O & \overset{K_A}{=} & H_3O^+ & +A^- \\ t=0 & C_0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & C_0-[H_3O^+] & & & [H_3O^+] & [H_3O^+] \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[H_3O^+]^2}{C_0-[H_3O^+]} \\ K_A \to 0 &\Rightarrow [H_3O^+] \approx 0 \\ &\Rightarrow C_0-[H_3O^+] \approx C_0 \\ K_A &\approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \\ [H_3O^+] &\approx \sqrt{K_A C_0} \end{aligned}$$

- pH di una soluzione contenente una base debole.
  E' perfettamente analogo al caso di un acido debole. Sia C_0 la concentrazione iniziale della base B. Solo una parte della base inizialmente presente in soluzione si ionizzera' secondo l'equazione:

$$B + H_2O \overset{K_B}{=} BH^+ + OH^-$$

L'equilibrio viene impostato secondo il metodo generale:

$$\begin{array}{lllll} & B & +H_2O \overset{K_B}{=} & BH^+ & +OH^- \\ t=0 & C_0 & & 0 & 0 \\ t=\infty & C_0-[OH^-] & & [OH^-] & [OH^-] \end{array}$$

Anche ora si e' fatta l'assunzione che la concentrazione di ioni ossidrile provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua sia trascurabile: cio' e' ragionevole se i valori di C_0 **e** $\mathbf{K_B}$ non sono troppo piccoli. Inserendo le concentrazioni di equilibrio nella legge dell'azione di massa si ottiene:

$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}$$

che puo' essere risolta per ottenere $[OH^-]$ e quindi $[H_3O^+] = K_W/[OH^-]$.

Analogamente a quanto visto per il caso di un acido debole, spesso la costante di ionizzazione della base debole e' talmente piccola da consentire l'approssimazione $K_B \rightarrow 0$. Si puo' pertanto assumere che la reazione in pratica non avvenga e che quindi la concentrazione di equilibrio della base risulta pari a quella iniziale, cioe' C_0; la concentrazione di equilibrio degli ioni ossidrile si puo' poi ricavare utilizzando la legge dell'azione di massa con il valore approssimato per la concentrazione di equilibrio della base debole:

$$\begin{aligned} K_B &\approx \frac{[OH^-]^2}{C_0} \\ [OH^-] &\approx \sqrt{K_B C_0} \end{aligned}$$

Alternativamente:

$$\begin{array}{lllll} & B & +H_2O & \overset{K_B}{=} & OH^- & +BH^+ \\ t=0 & C_0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & C_0-[OH^-] & & & [OH^-] & [OH^-] \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_B &= \frac{[OH^-]^2}{C_0-[OH^-]} \\ K_B \rightarrow 0 &\Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\ &\Rightarrow C_0-[OH^-] \approx C_0 \\ K_B &\approx \frac{[OH^-]^2}{C_0} \\ [OH^-] &\approx \sqrt{K_B C_0} \end{aligned}$$

Acidi poliprotici.

- Come abbiamo gia' visto, molti acidi possono cedere piu' di un protone (ad esempio H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4, H_2SO_4).

- Ad ogni protone ceduto, corrisponde un equilibrio di ionizzazione, caratterizzato da una costante di equilibrio:

$$
\begin{aligned}
H_3PO_4 + H_2O &\overset{K_{A1}}{=} H_2PO_4^- + H_3O^+ \\
H_2PO_4^- + H_2O &\overset{K_{A2}}{=} HPO_4^{2-} + H_3O^+ \\
HPO_4^{2-} + H_2O &\overset{K_{A3}}{=} PO_4^{3-} + H_3O^+
\end{aligned}
$$

- Per un acido poliprotico, le costanti di equilibrio di ionizzazioni successive sono sempre piu' piccole. Ad esempio, per H_3PO_4 si ha:

K_{A1}	7.5×10^{-3}
K_{A2}	6.2×10^{-8}
K_{A3}	4.2×10^{-13}

- Il motivo di quanto sopra e' facilmente spiegabile con semplici argomenti di tipo elettrostatico: l'allontanamento di un protone (carico positivamente) da una certa specie chimica sara' tanto piu' difficile quanto maggiore e' la carica negativa della specie chimica.

- Il calcolo rigoroso del pH in una soluzione acquosa di un acido poliprotico e' complicato dal fatto che la concentrazione di ioni idronio in soluzione e' dovuta a tutti i possibili stadi di ionizzazione dell'acido.

- Tuttavia, molto spesso, le costanti di ionizzazione successive alla prima sono molto piu' piccole e cio' fa si' che il calcolo del pH possa essere basato, almeno in prima approssimazione, solo sul primo stadio di ionizzazione.

Idrolisi.

- Col termine **idrolisi** si intende generalmente la reazione per cui il pH di una soluzione varia in seguito all'aggiunta di un sale.

- In realta', come vedremo, l'idrolisi non e' altro che una reazione acido base per nulla diversa da quelle che abbiamo finora discusso.

- Abbiamo visto che i sali sono composti ionici costituiti da un catione proveniente da una base e da un anione proveniente da un acido (ad esempio, $NaCl$, NH_4NO_3).

- Alla luce della definizione di acidi e basi di Lowry e Brönsted, possiamo dire che un sale e' costituito dall'acido coniugato di una base e dalla base coniugata di un acido. Ad esempio, NH_4NO_3 e' costituito dal catione NH_4^+, che e' l'acido coniugato della base NH_3, e dall'anione NO_3^-, che e' la base coniugata dell'acido HNO_3.

- Nota: nel caso di $NaCl$, la situazione non e' cosi' ben definita, perche' se e' vero che Cl^- e' la base coniugata di HCl, il catione proviene da $NaOH$, in cui la vera base e', secondo Lowry e Brönsted, lo ione OH^-, il cui acido coniugato e' H_2O. Vedremo, tuttavia, che molti cationi metallici, tranne quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi, si comportano come degli acidi.

- La cosa importante e' realizzare che, in definitiva, un sale e' costituito da due specie ioniche che hanno (o perlomeno possono avere) carattere acido o basico; i sali sono in genere elettroliti forti e quindi le loro soluzioni acquose contengono gli ioni da cui sono formati. Siccome tali ioni possono cedere o acquistare protoni dall'acqua, non stupisce che la dissoluzione di molti sali in acqua comporti una variazione del pH.

- Per entrare piu' in dettaglio, ricordiamo che in una coppia coniugata acido base maggiore e' la forza della specie acida e minore e' la forza della specie basica e viceversa.

- Questo puo' essere visto in modo quantitativo avendo introdotto la costante di autoionizzazione dell'acqua. Consideriamo la coppia coniugata generica AH/A^- e indichiamo con K_A la costante di ionizzazione acida della forma acida e con K_B la costante di ionizzazione basica della forma basica:

$$\begin{aligned} AH + H_2O &\overset{K_A}{=} A^- + H_3O^+ \\ A^- + H_2O &\overset{K_B}{=} AH + OH^- \end{aligned}$$

- Si puo' vedere facilmente che le due costanti di ionizzazione non sono indipendenti:

$$\begin{aligned} K_A K_B &= \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}\frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \\ &= [H_3O^+][OH^-] \\ &= K_W \end{aligned}$$

- Questa relazione esprime quantitativamente quello che avevamo gia' detto a parole: le forze della forma acida e basica di una coppia coniugata, espresse dalle rispettive costanti di ionizzazione, sono inversamente proporzionali.

- Consideriamo allora una soluzione di CH_3COONa. L'acetato di sodio e' un elettrolita forte e quindi, sciolto in acqua, si dissociera' completamente producendo quantita' stechiometriche di ioni Na^+ e CH_3COO^-. Come abbiamo accennato, lo ione Na^+ non ha caratteristiche acide e quindi non avra' tendenza a variare il pH della soluzione. Tuttavia, lo ione acetato, come base coniugata di un acido debole (CH_3COOH), sara' moderatamente forte e quindi acquistera' protoni dall'acqua secondo:

$$CH_3COO^- + H_2O \overset{K_B}{=} CH_3COOH + OH^-$$

- Questo equilibrio si tratta in modo identico a quanto gia' visto per il caso del pH di una soluzione contenente una base debole: in realta', dal punto di vista di Lowry e Brönsted, non c'e' alcuna differenza fra i due casi!

- L'unica avvertenza e' che la costante di ionizzazione basica dello ione acetato non viene generalmente data: essa si ricava immediatamente dalla costante di ionizzazione acida dell'acido acetico: $K_B = K_W/K_A$.

- Siccome CH_3COO^- e' una base, le soluzioni di CH_3COONa saranno basiche.

- Esempi analoghi riguardano tutte le soluzioni di **sali di acidi deboli contenenti cationi alcalini o alcalino terrosi** (NaF, KCN, MgC_2O_4)

- Nei sali derivanti da acidi forti, come $NaCl$, l'anione che si forma in seguito alla dissociazione elettrolitica, in questo caso lo ione Cl^-, e' una base debolissima, in quanto coniugata di un acido forte (HCl): conseguentemente, la sua tendenza ad acquistare protoni dall'acqua sara' trascurabile. **Gli anioni provenienti da acidi forti non danno idrolisi**.

- Consideriamo ora il caso parallelo a quello appena visto: un sale che contiene l'acido coniugato di una base debole, ad esempio NH_4Cl.

- In seguito alla dissociazione elettrolitica del sale, si formano in soluzione quantita' stechiometriche di ioni NH_4^+ e Cl^-. Abbiamo appena visto che lo ione Cl^-, in quanto base coniugata di un acido molto forte, in pratica non reagisce con l'acqua.

- Lo ione NH_4^+, invece, come acido coniugato di una base debole (NH_3), reagisce apprezzabilmente con l'acqua secondo:

$$NH_4^+ + H_2O \stackrel{K_A}{=} H_3O^+ + NH_3$$

- Si ricade cosi' nel caso gia' trattato del calcolo del pH in una soluzione contenente un acido debole.

- Di nuovo, generalmente la costante di ionizzazione acida dello ione NH_4^+ non viene data, ma essa si ricava dalla costante di ionizzazione basica dell'ammoniaca: $K_A = K_W/K_B$.

- Da quanto detto segue che le soluzioni di **sali che contengono l'acido coniugato di una base debole** (e la base coniugata di un acido forte) avranno un pH acido (< 7).

- Un sale puo' essere costituito da due ioni capaci entrambi di dare idrolisi. Ad esempio, CH_3COONH_4 si dissocia per dare quantita' stechiometriche di ioni NH_4^+ e CH_3COO^-.

- Si e' appena visto che entrambi questi ioni reagiscono con l'acqua:

$$
\begin{aligned}
CH_3COO^- + H_2O &\overset{K_B}{=} CH_3COOH + OH^- \\
NH_4^+ + H_2O &\overset{K_A}{=} H_3O^+ + NH_3
\end{aligned}
$$

  L'idrolisi dello ione acetato tende a far aumentare il pH mentre quella dello ione ammonio tende a farlo diminuire. Il pH di equilibrio dipendera' dalla grandezza relativa delle due costanti di equilibrio implicate.

- Riassumendo, il pH di una soluzione salina dipende dalle proprieta' acido base degli ioni che costituiscono il sale:

$NaCl$	7
CH_3COONa	> 7
NH_4Cl	< 7
CH_3COONH_4	$K_A :: K_B$

Soluzioni tampone.

- Sono soluzioni il cui pH varia di poco in seguito ad aggiunte moderate di acidi o basi. Le soluzioni tampone sono molto importanti in moltissimi processi biologici.

- Una tipica soluzione tampone e' una soluzione che contiene **una apprezzabile concentrazione di un acido debole e della sua base coniugata** oppure **di una base debole e del suo acido coniugato**.

- Per illustrare il calcolo del pH in una soluzione tampone, consideriamo una soluzione contenente una concentrazione C°_{HA} dell'acido debole HA e una concentrazione C°_{NaA} del suo sale sodico.

- Il sale sodico dell'acido debole si dissocia completamente producendo una quantita' stechiometrica di ioni A^- e ioni Na^+. Questi ultimi, come abbiamo gia' detto in precedenza, hanno proprieta' acido base scarsissime, per cui saranno degli ioni spettatori. In definitiva, appena la soluzione e' preparata, essa contiene una concentrazione C°_{HA} dell'acido debole e una concentrazione C°_{NaA} della sua base coniugata.

- L'acido debole e la sua base coniugata sono interconvertiti dalla reazione di ionizzazione acida:

$$HA + H_2O \overset{K_A}{=} H_3O^+ + A^-$$

- Il calcolo del pH di questa soluzione non presenta nulla di nuovo rispetto a quanto gia' visto per gli equilibri in generale. Impostiamo la tabella che mostra la situazione di partenza e quella all'equilibrio:

$$\begin{array}{llllll}
 & HA & +H_2O & \overset{K_A}{=} & H_3O^+ & +A^- \\
t=0 & C^\circ_{HA} & & & 0 & C^\circ_{NaA} \\
t=\infty & C^\circ_{HA}-[H_3O^+] & & & [H_3O^+] & C^\circ_{NaA}+[H_3O^+]
\end{array}$$

- Come al solito, assumiamo che gli ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua si possano trascurare. In tale ipotesi, la reazione di ionizzazione dell'acido debole deve procedere necessariamente verso destra per il raggiungimento dell'equilibrio.

- Ponendo come incognita la concentrazione degli ioni idronio all'equilibrio, le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della sua base coniugata sono espresse come mostrato.

- Le tre concentrazioni di equilibrio devono soddisfare la legge dell'azione di massa:

$$K_A = \frac{[H_3O^+]\left(C^\circ_{NaA} + [H_3O^+]\right)}{C^\circ_{HA} - [H_3O^+]}$$

- L'equazione risultante puo' essere risolta per ottenere la concentrazione di ioni idronio.

- Se le concentrazioni di acido e sale sono sufficientemente grandi, siccome l'acido e' debole e quindi $K_A \to 0$, la concentrazione di acido consumato e quella di anione formato (entrambe numericamente uguali a $[H_3O^+]$) possono essere trascurate in confronto ai rispettivi valori iniziali. Alla bonta' di questa approssimazione contribuisce il fatto che e' presente una concentrazione iniziale apprezzabile di anione, che reprime l'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole verso sinistra in base al principio di Le Chatelier. In questa ipotesi semplificativa, la legge dell'azione di massa assume una forma particolarmente semplice:

$$K_A = \frac{[H_3O^+]C^\circ_{NaA}}{C^\circ_{HA}}$$

- Tale espressione puo' essere posta in forma logaritmica:

$$pH = pK_A - \log \frac{C^\circ_{HA}}{C^\circ_{NaA}}$$

- L'espressione ricavata per il pH della soluzione tampone considerata (cioe' acido debole/base coniugata) mostra che il pH e' determinato dal pK_A dell'acido debole e puo' essere leggermente modificato variando il rapporto delle concentrazioni di acido e sale.

- Ad esempio, la costante di ionizzazione acida dell'acido acetico e' $K_A = 1.8 \times 10^{-5} \Rightarrow pK_A = 4.74$. Se si prepara una soluzione tampone contenente CH_3COOH 0.1 M e CH_3COONa 0.1 M, il pH della soluzione sara' 4.74.
  Se la concentrazione di acido acetico e' 1.5 volte quella di acetato di sodio, allora:

$$pH = 4.74 - \log 1.5 = 4.56$$

- E' importante realizzare che il pH di una soluzione tampone dipende dal **rapporto** fra la concentrazione dell'acido e quella della sua base coniugata, e non dal loro valore assoluto. Tale rapporto e' indipendente dal volume totale della soluzione, come si puo' facilmente verificare partendo dalla relazione trovata:

$$\begin{aligned} pH &= pK_A - \log \frac{C^{\circ}_{HA}}{C^{\circ}_{NaA}} \\ &= pK_A - \log \frac{\frac{n^{\circ}_{HA}}{V}}{\frac{n^{\circ}_{NaA}}{V}} \\ &= pK_A - \log \frac{n^{\circ}_{HA}}{n^{\circ}_{NaA}} \end{aligned}$$

  Da cio' segue che **il pH di una soluzione tampone non e' influenzato dalla diluizione**, dipendendo solo dal rapporto tra il numero di moli dell'acido debole e della sua base coniugata

- Un tampone costituito da una base debole e dal suo acido coniugato si tratta in modo perfettamente analogo a quello visto per il trattamento della soluzione tampone acido debole/base coniugata.

- Se indichiamo con C_B° la concentrazione iniziale della base debole B e con $C_{(BH)Cl}^\circ$ la concentrazione iniziale del suo sale, allora la situazione e' la seguente:

$$\begin{array}{llcll} & B & +H_2O \overset{K_B}{=} & OH^- & +BH^+ \\ t=0 & C_B^\circ & & 0 & C_{(BH)Cl}^\circ \\ t=\infty & C_B^\circ - [OH^-] & & [OH^-] & C_{(BH)Cl}^\circ + [OH^-] \end{array}$$

  da cui si ricava:

$$K_B = \frac{[OH^-]\left(C_{(BH)Cl}^\circ + [OH^-]\right)}{C_B^\circ - [OH^-]}$$

- Inoltre, come gia' visto per il tampone acido, se le concentrazioni iniziali non sono troppo piccole, l'espressione ottenuta puo' essere semplificata in:

$$K_B = \frac{[OH^-]C_{(BH)Cl}^\circ}{C_B^\circ}$$

$$pOH = pK_B - \log\frac{C_B^\circ}{C_{(BH)Cl}^\circ}$$

- Il pOH della soluzione tampone base debole/acido coniugato e' determinato dal pK_B della base debole e puo' essere leggermente modificato variando il rapporto delle concentrazioni di base e sale.

- Un esempio classico di tampone basico e' quello NH_3/NH_4Cl, caratterizzato da un pH di circa 9 (la K_B di NH_3 vale 1.8×10^{-5}).

- Abbiamo visto finora come si calcola il pH (o il pOH) di una soluzione tampone, ma non abbiamo ancora spiegato perche' una tale soluzione riduce quasi a zero le variazioni di pH causate da piccole aggiunte di acidi o basi.

- Prima di affrontare l'argomento in modo quantitativo, e' opportuna una discussione in termini qualitativi.

- Consideriamo una soluzione tampone contenente una concentrazione iniziale C°_{HA} di acido debole e una concentrazione iniziale C°_{NaA} del suo sale sodico. Se alla soluzione in condizioni di equilibrio si aggiunge una piccola quantita' di un acido forte, gli ioni idronio da esso prodotti agiranno sull'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole HA spostandolo verso sinistra, per il principio di Le Chatelier:

$$HA + H_2O \overset{K_A}{=} H_3O^+ + A^-$$

- Di quanto si sposta l'equilibrio? La costante di equilibrio per la reazione inversa a quella su scritta e' l'inverso della costante di ionizzazione dell'acido debole. Siccome K_A e' piccola, $1/K_A$ sara' grande e quindi si puo' concludere che praticamente tutti gli ioni idronio prodotti dall'aggiunta dell'acido forte verrano consumati dallo spostamento verso sinistra della reazione su scritta e quindi il pH restera' praticamente invariato.

- Da notare che per il funzionamento della soluzione tampone, e' **essenziale** che la concentrazione di base coniugata A^- sia apprezzabile, altrimenti essa diventa il reagente limitante in rapporto all'aggiunta di un acido forte.

- Supponiamo ora di aggiungere alla soluzione tampone una piccola quantita' di base forte. In questo caso, si formera' una concentrazione stechiometrica di ioni ossidrile. Questi andranno a reagire con gli ioni idronio in soluzione per formare acqua:

$$OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$$

  La costante di equilibrio per questa reazione e' l'inverso di K_W, cioe' 1×10^{14}.

- Il consumo di ioni idronio (dovuto alla base forte) produrra' a sua volta uno spostamento dell'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole verso destra, per il principio di Le Chatelier:

$$HA + H_2O \stackrel{K_A}{=} H_3O^+ + A^-$$

- L'effetto globale e' dato dalla somma delle due reazioni su scritte:

$$\begin{array}{rcl} OH^- + H_3O^+ & \stackrel{1/K_W}{=} & 2H_2O \\ HA + H_2O & \stackrel{K_A}{=} & H_3O^+ + A^- \\ \hline HA + OH^- & \stackrel{K_A/K_W}{=} & A^- + H_2O \end{array}$$

  Si vede che, anche se K_A e' piccola, la costante di equilibrio per la reazione globale e' molto grande a causa di K_W al denominatore. Cio' significa che la reazione si puo' considerare completa e quindi tutti gli ioni ossidrile prodotti dall'aggiunta della base forte vengono consumati. Di conseguenza, si avra' anche in questo caso una variazione di pH molto piccola.

- Di nuovo, va osservato che e' essenziale una concentrazione apprezzabile di acido debole, in modo che esso non diventi il reagente limitante per la reazione di consumo degli ioni ossidrile.

- Per una descrizione quantitativa, consideriamo una soluzione tampone contenente una concentrazione iniziale C°_{HA} di acido debole e una concentrazione iniziale C°_{NaA} del suo sale sodico. A questa soluzione aggiungiamo una concentrazione C°_{HCl} di HCl, con C°_{HCl} piccola rispetto a C°_{HA} e C°_{NaA}. Ci proponiamo di trovare la variazione di pH prodotta dall'aggiunta di HCl alla soluzione tampone e confrontarla con la variazione di pH che la stessa aggiunta avrebbe provocato in acqua pura.

- Il calcolo della variazione di pH relativa all'acqua pura e' molto semplice: il pH dell'acqua pura e' 7. Il pH dopo l'aggiunta di una concentrazione C°_{HCl} e' $-\log C^\circ_{HCl}$. Quindi la variazione e' $\Delta pH_{acqua\ pura} = \left(-\log C^\circ_{HCl} - 7\right)$.

- Per quanto riguarda la soluzione tampone, il calcolo del pH prima dell'aggiunta dell'acido forte e' stato illustrato prima.

- Per il calcolo del pH dopo l'aggiunta dell'acido forte, bisogna osservare che la soluzione tampone si trova gia' in condizioni di equilibrio e quindi le concentrazioni di acido debole e della sua base coniugata non sono uguali ai loro valori iniziali, tuttavia, **siccome lo stato di equilibrio che un sistema raggiunge non dipende dalla direzione seguita per raggiungerlo**, possiamo descrivere il raggiungimento del nuovo stato di equilibrio partendo da una concentrazione iniziale di acido debole pari a C°_{HA}, una concentrazione iniziale di base coniugata pari a C°_{NaA} e una concentrazione iniziale di ioni idronio pari a C°_{HCl}.

- Il trattamento del problema e' identico a quello visto per la soluzione tampone in assenza di acido, salvo che ora la concentrazione iniziale di ioni idronio non e' nulla e la reazione procede in verso opposto, come detto piu' sopra:

$$\begin{array}{lllll}
 & H_3O^+ & +A^- & \overset{1/K_A}{=} & HA & +H_2O \\
t=0 & C^\circ_{HCl} & C^\circ_{NaA} & & C^\circ_{HA} & \\
t=\infty & [H_3O^+] & C^\circ_{NaA} - \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right) & & C^\circ_{HA} + \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right) &
\end{array}$$

- Da notare che si e' scelta come incognita la concentrazione di ioni idronio all'equilibrio, e quindi le altre concentrazioni vengono espresse di conseguenza. Ad esempio, per la concentrazione di equilibrio di HA:
$$\begin{aligned}[HA] &= [HA]_{iniziale} + [HA]_{prodotto} \\ &= [HA]_{iniziale} + [H_3O^+]_{consumato} \\ &= [HA]_{iniziale} + \left([H_3O^+]_{iniziale} - [H_3O^+]_{rimasto}\right) \\ &= C^\circ_{HA} + \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right)\end{aligned}$$

- Le concentrazioni di equilibrio devono soddisfare la legge dell'azione di massa:
$$\frac{1}{K_A} = \frac{C^\circ_{HA} + \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right)}{[H_3O^+]\left(C^\circ_{NaA} - \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right)\right)}$$
Questa equazione puo' essere risolta per trovare il pH dopo l'aggiunta dell'acido forte.

- Tuttavia, e' possibile semplificare l'equazione osservando che, come abbiamo gia' detto in precedenza, $1/K_A$ e' molto grande (ad esempio, se l'acido debole fosse acido acetico, si avrebbe $1/K_A = 5.56 \times 10^4$). Se $1/K_A$ e' molto grande, la reazione si puo' considerare completa e quindi si puo' assumere che la concentrazione di ioni idronio "sopravvissuti" all'equilibrio sia trascurabile rispetto al suo valore iniziale. Allora:
$$\begin{aligned}C^\circ_{HCl} - [H_3O^+] &\approx C^\circ_{HCl} \\ C^\circ_{HA} + \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right) &\approx C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl} \\ C^\circ_{NaA} - \left(C^\circ_{HCl} - [H_3O^+]\right) &\approx C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}\end{aligned}$$

- Quindi la legge dell'azione di massa diventa:
$$\begin{aligned}\frac{1}{K_A} &= \frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{[H_3O^+]\left(C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}\right)} \\ [H_3O^+] &= K_A \frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}} \\ pH &= pK_A - \log \frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}}\end{aligned}$$

- Un procedimento ancora piu' semplice per trovare il pH della soluzione tampone dopo l'aggiunta di HCl si basa sul fatto che **lo stato di equilibrio non dipende dalle condizioni iniziali, purche' la composizione globale sia la stessa**. Allora, a partire dalle condizioni iniziali considerate prima:

$$\begin{array}{lcccc} & H_3O^+ & +A^- & \overset{1/K_A}{=} & HA & +H_2O \\ t=0 & C^\circ_{HCl} & C^\circ_{NaA} & & C^\circ_{HA} & \end{array}$$

possiamo costruire delle condizioni iniziali equivalenti in cui la concentrazione iniziale di ioni idronio sia nulla:

$$\begin{array}{lcccc} & H_3O^+ & +A^- & \overset{1/K_A}{=} & HA & +H_2O \\ t=0 & 0 & C^\circ_{NaA}-C^\circ_{HCl} & & C^\circ_{HA}+C^\circ_{HCl} & \end{array}$$

(Abbiamo visto che la reazione e' praticamente completa anche nella realta', ma possiamo prescindere da questa coincidenza; cioe' potremmo fare questa operazione ideale anche se la reazione avesse una costante di equilibrio molto piccola!)

Partendo da queste condizioni iniziali, **abbiamo la garanzia di trovare le stesse concentrazioni di equilibrio**. Ma il trattamento di questo equilibrio e' gia' stato fatto per il calcolo del pH di una generica soluzione tampone. Infatti avevamo trovato:

$$pH = pK_A - \log \frac{[acido]}{[base\ \ coniugata]}$$

e quindi, nel caso presente:

$$pH = pK_A - \log \frac{C^\circ_{HA}+C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA}-C^\circ_{HCl}}$$

- In definitiva, la variazione di pH causata dall'aggiunta dell'acido forte alla soluzione tampone e' data da:

$$\begin{aligned}\Delta pH_{tampone} &= pH_{dopo} - pH_{prima} \\ &= pK_A - \log\frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}} - \left(pK_A - \log\frac{C^\circ_{HA}}{C^\circ_{NaA}}\right) \\ &= -\log\frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}} + \log\frac{C^\circ_{HA}}{C^\circ_{NaA}}\end{aligned}$$

- Ricapitolando, le variazioni di pH prodotte dall'aggiunta di una concentrazione C°_{HCl} di acido cloridrico all'acqua pura e ad una soluzione tampone dell'acido debole HA e della sua base coniugata sono:

$$\begin{aligned}\Delta pH_{acqua\ pura} &= (-\log C^\circ_{HCl} - 7) \\ \Delta pH_{tampone} &= -\log\frac{C^\circ_{HA}}{C^\circ_{NaA}} + \log\frac{C^\circ_{HA} + C^\circ_{HCl}}{C^\circ_{NaA} - C^\circ_{HCl}}\end{aligned}$$

- Sostituendo dei valori numerici ci si rende subito conto che la variazione di pH relativa al tampone e' molto minore di quella che si ha in acqua pura. Ad esempio, per $C^\circ_{HCl} = 1 \times 10^{-3}\ M$ e $C^\circ_{HA} = C^\circ_{NaA} = 0.1\ M$, si ha: $\Delta pH_{acqua\ pura} = -4$ e $\Delta pH_{tampone} = -0.0087$. Cioe', la variazione di pH nella soluzione tampone e' circa 460 volte piu' piccola di quella che si ha in acqua pura: e' appunto questo l'effetto "tampone".

- Il trattamento quantitativo del caso in cui si aggiunga una base forte e' concettualmente identico e sarebbe bene provare a svolgerlo per esercizio, seguendo cio' che si e' detto a livello qualitativo e i passaggi illustrati per il caso dell'acido forte appena discusso.

- Analogamente si puo' calcolare la variazione di pH causata dall'aggiunta di un acido forte o di una base forte ad una soluzione tampone costituita da una base debole e dal suo acido coniugato (tipo NH_3/NH_4^+).

- Dal punto di vista pratico, le soluzioni tampone si preparano tenendo presente la relazione che ne fornisce il pH o il pOH:

$$\begin{aligned} pH &= pK_A - \log \frac{C^\circ_{HA}}{C^\circ_{NaA}} \\ pOH &= pK_B - \log \frac{C^\circ_{B}}{C^\circ_{(BH)Cl}} \end{aligned}$$

- Per preparare una soluzione tampone a pH acido (< 7), si dovra' scegliere una coppia coniugata costituita da un acido debole che abbia un pK_A piu' vicino possibile al valore di pH che si vuole realizzare; il valore esatto di pH viene poi ottenuto utilizzando l'acido debole e la sua base coniugata nel rapporto opportuno. Ad esempio, se vogliamo preparare una soluzione tampone a $pH = 5$, possiamo usare acido acetico ($pK_A = 4.74$) e acetato di sodio in un rapporto determinato da:

$$\begin{aligned} pH &= pK_A - \log \frac{C^\circ_{CH_3COOH}}{C^\circ_{CH_3COONa}} \\ \frac{C^\circ_{CH_3COOH}}{C^\circ_{CH_3COONa}} &= 10^{pK_A - pH} \\ &= 10^{4.74-5} \\ &= 0.55 \end{aligned}$$

- Analogamente, per preparare una soluzione tampone a pH basico (> 7), si dovra' scegliere una coppia coniugata costituita da una base debole che abbia un pK_B piu' vicino possibile al valore di pOH che si vuole realizzare; il valore esatto di pOH viene poi ottenuto utilizzando la base debole e il suo acido coniugato nel rapporto opportuno. Ad esempio, se vogliamo preparare una soluzione tampone a $pH = 9.2$, cioe' $pOH = 4.8$, possiamo usare ammoniaca ($pK_B = 4.74$) e cloruro d'ammonio in un rapporto determinato da:

$$\begin{aligned} pOH &= pK_B - \log \frac{C^\circ_{NH_3}}{C^\circ_{NH_4Cl}} \\ \frac{C^\circ_{NH_3}}{C^\circ_{NH_4Cl}} &= 10^{pK_B - pOH} \\ &= 10^{4.74-4.8} \\ &= 0.87 \end{aligned}$$

- Spesso, la base coniugata dell'acido debole necessaria per la soluzione tampone viene ottenuta "salificando" una quantita' opportuna dell'acido debole con una base forte. Ad esempio, per preparare un tampone CH_3COOH/CH_3COO^-, si puo' partire da una soluzione contenente una concentrazione $C^\circ_{CH_3COOH}$ di acido acetico e trattare la soluzione con una base forte (ad esempio $NaOH$) in concentrazione opportuna. $NaOH$ si dissocia completamente generando una quantita' stechiometrica di ioni ossidrile, che reagiscono con l'acido acetico secondo:

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

- Come si e' visto, la costante di equilibrio di questa reazione e' molto grande ($K_A/K_W = 1.8 \times 10^9$) e quindi la reazione si puo' considerare completa. Nel progettare la soluzione tampone, allora, bastera' aggiungere alla soluzione dell'acido debole la quantita' di base forte necessaria a determinare il rapporto richiesto tra la concentrazione di acido debole e quella della corrispondente base coniugata

- Consideriamo il seguente esempio.

  Si hanno a disposizione 0.67 l di una soluzione 0.23 M di acido acetico ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$) e dell'idrossido di sodio solido. Dire come si puo' preparare una soluzione tampone con $pH = 4.15$.

  Dalla formula approssimata che da' il pH di una soluzione tampone si ricava:

$$\begin{aligned} pH &= pK_A - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \\ \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} &= pK_A - pH \\ \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} &= 10^{pK_A - pH} \\ &= 3.93 \end{aligned}$$

  Cioe': affinche' il pH della soluzione tampone abbia il valore richiesto, il rapporto tra la concentrazione dell'acido acetico e quella della sua base coniugata deve essere 3.93.

  Siccome la soluzione contiene solo acido acetico, per quanto abbiamo appena visto, si dovra' aggiungere idrossido di sodio quanto basta a trasformare la giusta quantita' di acido acetico in ione acetato, secondo:

$$CH_3COOH + OH^- \quad = \quad CH_3COO^- + H_2O$$

  Si e' detto che la costante di equilibrio di questa reazione e' tale da rendere lecita l'assunzione circa la sua completezza; in questa ipotesi, la concentrazione di ione acetato che si forma e' semplicemente uguale a quella di idrossido di sodio che si aggiunge. Se indichiamo con C°_{NaOH} tale concentrazione, allora, dopo l'aggiunta, si avra':

$$\begin{aligned} [CH_3COOH] &= 0.23 - C^\circ_{NaOH} \\ [CH_3COO^-] &= C^\circ_{NaOH} \end{aligned}$$

Queste due concentrazioni devono soddisfare il vincolo visto prima per dare il pH richiesto:

$$\frac{0.23 - C^{\circ}_{NaOH}}{C^{\circ}_{NaOH}} \quad = \quad 3.93$$

da cui si puo' facilmente ricavare C°_{NaOH}, e quindi la quantita' di idrossido di sodio in g, noto il volume della soluzione (naturalmente assumendo che esso non vari in seguito all'aggiunta del solido)

- In modo del tutto analogo, un tampone basico puo' essere preparato partendo da una soluzione della base debole e salificandone una quantita' opportuna con un acido forte (tipo HCl).

Titolazioni acido base.

- Si e' gia' detto che una titolazione consiste nella determinazione della quantita' di un certo composto presente in una soluzione per mezzo di una reazione di stechiometria nota con un secondo composto (l'agente titolante), contenuto in una soluzione di concentrazione nota.

- Al punto di equivalenza della titolazione e' stato aggiunto un volume di soluzione titolante che contiene la quantita' di agente titolante richiesta dalla stechiometria della reazione su cui si basa la titolazione. Quindi, in tali condizioni, nota la stechiometria della reazione, e' semplice conoscere il numero di moli incognito del composto da titolare.

- Il raggiungimento del punto di equivalenza e' segnalato generalmente da un indicatore, cioe' un terzo composto capace di determinare un netto cambiamento di colore della soluzione in corrispondenza al punto di equivalenza.

- Le titolazioni acido base sono una classe molto importante di titolazioni e si basano sulle reazioni di neutralizzazione, cioe' le reazioni fra un acido e una base:

$$HA + B = A^- + BH^+$$

- Le costanti di equilibrio delle reazioni di neutralizzazione sono in genere molto elevate. Qualsiasi reazione fra un acido e una base puo' infatti essere scomposta nel modo seguente:

$$\begin{array}{rcll}
HA + H_2O & = & H_3O^+ + A^- & K_A \\
B + H_2O & = & OH^- + BH^+ & K_B \\
H_3O^+ + OH^- & = & 2H_2O & 1/K_W \\
\hline
HA + B & = & A^- + BH^+ & K_A K_B / K_W
\end{array}$$

  da cui si vede che, anche se l'acido e/o la base sono deboli, la costante della reazione di neutralizzazione e' grande, a causa del termine K_W al denominatore.

- Durante una titolazione acido base il pH della soluzione varia e il progredire della titolazione puo' venire convenientemente descritto con una cosiddetta **curva di titolazione**, che si ottiene riportando in un diagramma il pH della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto

- Come primo esempio, vediamo il calcolo della curva di titolazione per la titolazione di un acido forte con una base forte. Per fissare le idee, consideriamo un volume V_0 di una soluzione di HCl a concentrazione C°_{HCl} che viene titolata con una soluzione di $NaOH$ a concentrazione C°_{NaOH}.

- Siccome sia l'acido che la base sono forti, la soluzione dell'acido conterra' una concentrazione C°_{HCl} di ioni idronio e quella della base una concentrazione C°_{NaOH} di ioni ossidrile.

- Ad ogni aggiunta di soluzione titolante, si avra' la reazione:
$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$
Tale reazione si puo' considerare completa, visto che la sua costante vale $1/K_W = 1 \times 10^{14}$.

- La curva di titolazione si puo' costruire calcolando il pH della soluzione dopo ogni aggiunta di soluzione titolante.

- A questo proposito e' opportuna una precisazione. La soluzione titolante viene aggiunta per aliquote successive e quindi il calcolo del pH dopo ciascuna aggiunta dovrebbe essere impostato prendendo come condizioni iniziali quelle di equilibrio dopo l'aggiunta precedente. Tuttavia, risulta molto piu' comodo calcolare il pH che si ottiene aggiungendo alla soluzione **di partenza** il volume **totale** di soluzione titolante corrispondente all'aggiunta corrente: per quanto visto sugli equilibri in generale, questo calcolo e' perfettamente equivalente, dal punto di vista dello stato di equilibrio finale, a quello in cui si considera l'aggiunta della sola aliquota corrente di soluzione titolante alla soluzione che **gia'** contiene tutte le aliquote precedentemente aggiunte

- Il pH iniziale e' quello di una soluzione contenente un acido forte e quindi e' dato da $-\log C^\circ_{HCl}$.

- Il pH prima del punto di equivalenza si calcola sulla base della reazione su scritta, assumendo che sia completa. Bisogna tenere presente che l'aggiunta della soluzione titolante, oltre che determinare una diminuzione della concentrazione di ioni idronio, provoca anche una diluizione. Se indichiamo con V il volume di soluzione titolante aggiunto, allora si ha:

$$
\begin{aligned}
[H_3O^+]_V &= \frac{\text{moli di ioni idronio}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{\text{(moli di ioni idronio iniziali)} - \text{(moli di ioni idronio reagite)}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{HCl}V_0 - \text{(moli di ioni ossidrile aggiunte)}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{HCl}V_0 - C^\circ_{NaOH}V}{V_0 + V}
\end{aligned}
$$

  Questa relazione e' valida per ogni aggiunta di soluzione titolante fino al punto di equivalenza.

- Al punto di equivalenza, per definizione, e' stato aggiunto un volume di soluzione titolante che contiene un numero di moli di $NaOH$ uguale al numero di moli di HCl inizialmente contenute nella soluzione da titolare. In questo caso non si puo' assumere la completezza della reazione di neutralizzazione, poiche' cio' darebbe una concentrazione di ioni idronio nulla! Invece, si deve impostare la trattazione usuale dell'equilibrio. Tuttavia, la situazione risulta semplificata dal fatto che le concentrazioni iniziali di ioni idronio e ioni ossidrile sono identiche. Infatti, per il fatto che siamo al punto di equivalenza, si ha:

$$
\begin{aligned}
\text{moli di ioni idronio} &= \text{moli di ioni ossidrile} \\
C^\circ_{HCl}V_0 &= C^\circ_{NaOH}V \\
\frac{C^\circ_{HCl}V_0}{V_0 + V} &= \frac{C^\circ_{NaOH}V}{V_0 + V} \\
[H_3O^+]_{t=0} &= [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}
$$

- Siccome le concentrazioni iniziali sono uguali, dalla stechiometria della reazione di neutralizzazione si deduce che anche le concentrazioni di equilibrio di ioni idronio e ioni ossidrile devono essere uguali. Quindi: $[H_3O^+] = \sqrt{K_W} = 1 \times 10^{-7}$.

- In alternativa: al punto di equivalenza tutto l'acido cloridrico e' stato neutralizzato e la soluzione contiene solo $NaCl$:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

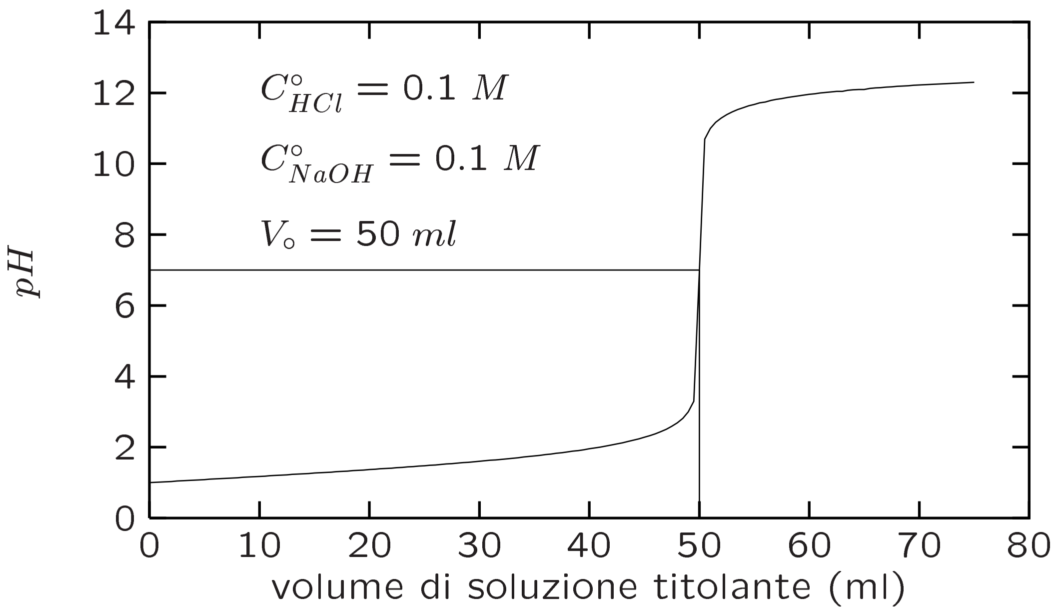
  Siccome $NaCl$ e' un sale che non da' idrolisi, il pH al punto di equivalenza sara' quello dell'acqua pura, cioe' 7.

- Oltre il punto di equivalenza, le moli di ioni ossidrile aggiunte sono in eccesso rispetto a quelle di ioni idronio inizialmente presenti: la reazione di neutralizzazione si puo' assumere nuovamente completa e la concentrazione di ioni ossidrile e' facilmente calcolabile:

$$\begin{aligned}
[OH^-]_V &= \frac{\text{moli di ioni ossidrile}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{(\text{moli di ioni ossidrile iniziali}) - (\text{moli di ioni ossidrile reagite})}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{NaOH}V - (\text{moli di ioni idronio iniziali})}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{NaOH}V - C^\circ_{HCl}V_0}{V_0 + V}
\end{aligned}$$

  Chiaramente, la concentrazione di ioni idronio e il pH si ottengono grazie alla relazione: $[H_3O^+] = K_W/[OH^-]$.

- L'andamento della curva di titolazione cosi' calcolata presenta un tipico andamento sigmoide, con un brusco salto in corrispondenza al punto di equivalenza. Ad esempio, per $C^\circ_{HCl} = C^\circ_{NaOH} = 0.1\ M$ e $V_0 = 50.0\ ml$, passando da $V = 49.9\ ml$ a $V = 50.1\ ml$ il pH varia di 6 unita'.


$C^\circ_{HCl} = 0.1\ M$
$C^\circ_{NaOH} = 0.1\ M$
$V_\circ = 50\ ml$
pH
0
2
4
6
8
10
12
14
0
10
20
30
40
50
60
70
80
volume di soluzione titolante (ml)

- Vediamo ora l'esempio del calcolo della curva di titolazione per la titolazione di un acido debole con una base forte. Consideriamo un volume V_0 di una soluzione di CH_3COOH a concentrazione $C^\circ_{CH_3COOH}$ che viene titolata con una soluzione di $NaOH$ a concentrazione C°_{NaOH}.

- In questo caso, solo una piccola frazione di acido acetico e' dissociato secondo:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

- Quando si aggiunge la soluzione della base, che e' completamente dissociata, gli ioni ossidrile reagiscono con gli ioni idronio presenti in soluzione; il consumo di ioni idronio, a sua volta, sposta l'equilibrio di ionizzazione dell'acido acetico verso destra. L'effetto globale e' la neutralizzazione dell'acido acetico da parte degli ioni ossidrile aggiunti:

$$\begin{array}{rcll} H_3O^+ + OH^- & = & 2H_2O & 1/K_W \\ CH_3COOH + H_2O & = & H_3O^+ + CH_3COO^- & K_A \\ \hline CH_3COOH + OH^- & = & CH_3COO^- + H_2O & K_A/K_W \end{array}$$

- La costante della reazione di neutralizzazione e' molto grande, a causa del termine K_W al denominatore. Per l'acido acetico ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$) essa vale 1.8×10^9. Quindi la reazione di neutralizzazione si puo' considerare completa.

- Il pH iniziale (prima di aggiungere soluzione titolante) e' quello di una soluzione contenente un acido debole: si e' gia' visto che per tale sistema si ha $[H_3O^+] = \sqrt{K_A C^\circ_{CH_3COOH}}$.

- Il pH prima del punto di equivalenza si calcola sulla base della reazione di neutralizzazione, assumendo che sia completa: ogni aggiunta di soluzione titolante consuma un po' di acido acetico e forma una corrispondente quantita' di ione acetato. La soluzione contiene quindi un acido debole e la sua base coniugata in concentrazioni apprezzabili: e' una soluzione tampone per la quale il calcolo del pH e' gia' stato illustrato.

- Se indichiamo con V il volume di soluzione titolante aggiunto, allora si ha:

$$
\begin{aligned}
\text{moli di acetato prodotte} &= \text{moli di acido acetico consumate} \\
&= \text{moli di ioni ossidrile aggiunte} \\
&= C^\circ_{NaOH} V \\
\text{moli di acido acetico rimaste} &= \text{moli di acido acetico iniziali} - \\
&\quad\ \text{moli di acido acetico consumate} \\
&= C^\circ_{CH_3COOH} V_0 - \\
&\quad\ \text{moli di ioni ossidrile aggiunte} \\
&= C^\circ_{CH_3COOH} V_0 - C^\circ_{NaOH} V
\end{aligned}
$$

- Ricordando quanto visto per le soluzioni tampone:

$$
\begin{aligned}
pH &= pK_A - \log \frac{\frac{C^\circ_{CH_3COOH} V_0 - C^\circ_{NaOH} V}{V_0 + V}}{\frac{C^\circ_{NaOH} V}{V_0 + V}} \\
&= pK_A - \log \frac{C^\circ_{CH_3COOH} V_0 - C^\circ_{NaOH} V}{C^\circ_{NaOH} V}
\end{aligned}
$$

- Notare che il pH non dipende dal volume totale perche' questo compare sia al numeratore che al denominatore nel termine logaritmico.

- Al punto di equivalenza, come abbiamo gia' detto nel caso della titolazione acido forte/base forte, l'assunzione della completezza della reazione di neutralizzazione viene meno (essa darebbe una concentrazione di acido acetico nulla!). Invece, bisogna considerare l'equilibrio nel modo consueto, sapendo pero' che le concentrazioni iniziali di acido acetico e ioni ossidrile sono uguali (perche' siamo al punto di equivalenza). Per il momento chiamiamo C_0 il valore comune di tali concentrazioni. Allora:

$$\begin{array}{llllll} & CH_3COOH & +OH^- & \overset{K_A/K_W}{=} & CH_3COO^- & +H_2O \\ t=0 & C_0 & C_0 & & 0 & \\ t=\infty & [OH^-] & [OH^-] & & C_0-[OH^-] & \end{array}$$

$$\frac{K_A}{K_W} = \frac{C_0 - [OH^-]}{[OH^-]^2}$$

- Siccome K_A/K_W e' molto grande, si puo' assumere che la reazione sia molto spostata a destra e quindi:

$$[OH^-] \ll C_0$$

Con cio':

$$\frac{K_A}{K_W} = \frac{C_0}{[OH^-]^2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A}C_0}$$

Naturalmente, $[H_3O^+] = K_W/[OH^-]$.

- Per trovare C_0:

$$
\begin{aligned}
C_0 &= \frac{\text{moli di acido acetico}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^{\circ}_{CH_3COOH} V_0}{V_0 + V}
\end{aligned}
$$

E per trovare V al punto di equivalenza:

$$
\begin{aligned}
C^{\circ}_{CH_3COOH} V_0 &= C^{\circ}_{NaOH} V \\
V &= \frac{C^{\circ}_{CH_3COOH} V_0}{C^{\circ}_{NaOH}}
\end{aligned}
$$

In definitiva:

$$
C_0 = \frac{C^{\circ}_{CH_3COOH} V_0}{V_0 + \frac{C^{\circ}_{CH_3COOH} V_0}{C^{\circ}_{NaOH}}}
$$

- Va osservato che, pur essendo grande, tuttavia il valore della costante di equilibrio della reazione di neutralizzazione e' tale per cui al punto di equivalenza una parte degli ioni ossidrile aggiunti non saranno consumati e quindi il pH della soluzione al punto di equivalenza non sara' neutro, ma basico (> 7). Cio' si puo' vedere anche dall'espressione ottenuta:

$$
[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_0} = \sqrt{K_W} \sqrt{\frac{C_0}{K_A}} = 10^{-7} \times \sqrt{\frac{C_0}{K_A}}
$$

Il termine $\sqrt{\frac{C_0}{K_A}}$ e' certamente molto maggiore di 1 a causa del piccolo valore di K_A al denominatore.

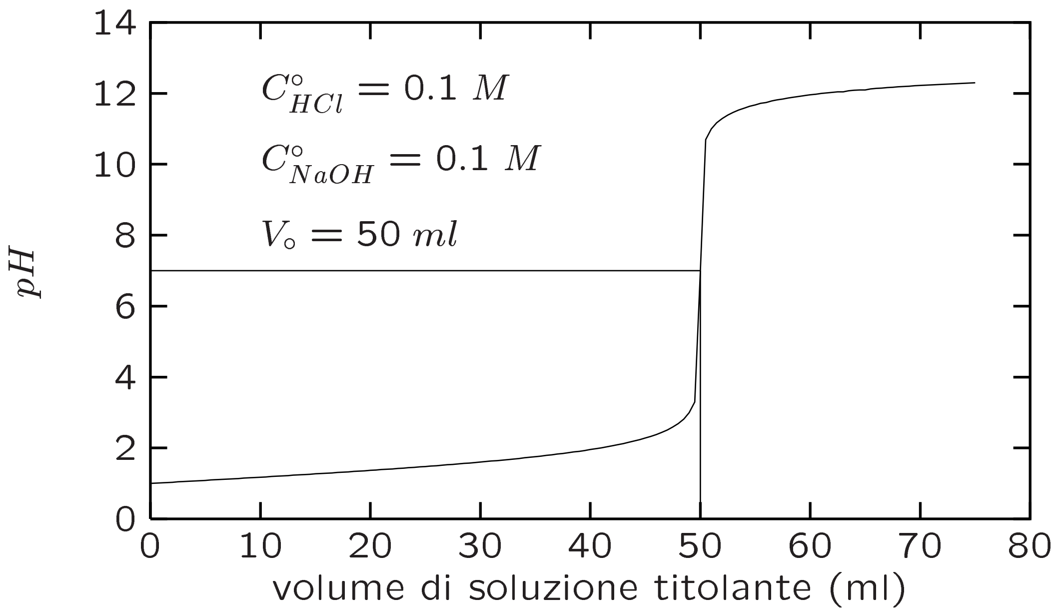
- In alternativa: **siccome lo stato di equilibrio che un sistema raggiunge non dipende dalla direzione seguita per raggiungerlo**, idealmente si puo' neutralizzare **prima** tutto l'acido acetico, e **poi** considerare l'idrolisi dello ione acetato cosi' formato. Anche in questo modo si conclude che il pH al punto di equivalenza sara' basico (> 7).

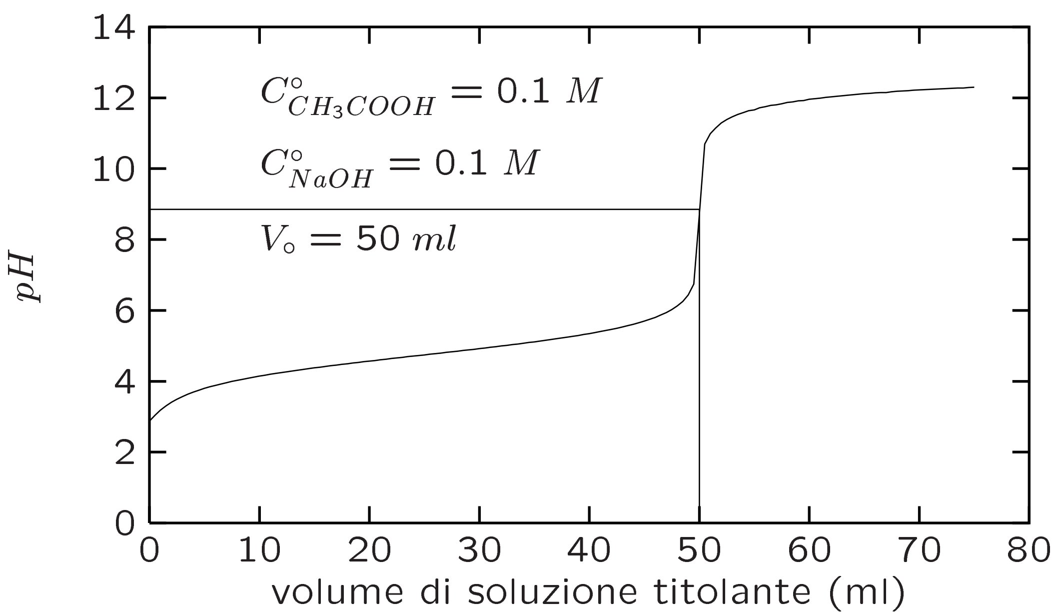
- Oltre il punto di equivalenza, le moli di ioni ossidrile aggiunte sono in eccesso rispetto a quelle di acido acetico inizialmente presenti: la reazione di neutralizzazione si puo' assumere nuovamente completa e la concentrazione di ioni ossidrile e' facilmente calcolabile:

$$
\begin{aligned}
[OH^-]_V &= \frac{\text{moli di ioni ossidrile}}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{(\text{moli di ioni ossidrile iniziali}) - (\text{moli di ioni ossidrile reagite})}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{NaOH} V - (\text{moli di acido acetico iniziali})}{\text{volume totale}} \\
&= \frac{C^\circ_{NaOH} V - C^\circ_{CH_3COOH} V_0}{V_0 + V}
\end{aligned}
$$

  Chiaramente, la concentrazione di ioni idronio e il pH si ottengono grazie alla relazione: $[H_3O^+] = K_W/[OH^-]$.

- L'andamento della curva di titolazione che si puo' calcolare con le espressioni trovate per il caso della titolazione acido debole/base forte e' simile a quello gia' visto per il caso acido forte/base forte, ma il salto di pH che si ha in corrispondenza al punto di equivalenza e' minore (perche', a parita' di concentrazione, l'acido debole e' meno ionizzato dell'acido forte e quindi il pH di partenza e' maggiore). Inoltre, il pH al punto di equivalenza e' basico (> 7) a causa del fatto che la costante di equilibrio per la reazione di neutralizzazione e' minore di 1×10^{14}.


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
$C^{\circ}_{HCl} = 0.1\ M$
$C^{\circ}_{NaOH} = 0.1\ M$
$V_{\circ} = 50\ ml$
0 10 20 30 40 50 60 70 80
volume di soluzione titolante (ml)


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
$C^{\circ}_{CH_3COOH} = 0.1\ M$
$C^{\circ}_{NaOH} = 0.1\ M$
$V_{\circ} = 50\ ml$
0 10 20 30 40 50 60 70 80
volume di soluzione titolante (ml)

- Le titolazioni base forte/acido forte e base debole/acido forte si possono trattare in modo analogo. In questo caso la curva di titolazione parte da un pH basico e presenta un brusco calo in corrispondenza al punto di equivalenza. Nel caso di una base forte titolata con un acido forte il pH all'equivalenza sara' neutro; nel caso di una base debole titolata con un acido forte, il pH al punto di equivalenza sara' acido, a causa del valore grande, ma non abbastanza, della costante di equilibrio della reazione di neutralizzazione:

$$B + H_3O^+ \stackrel{K_B/K_W}{=} BH^+ + H_2O$$

- Indicatori acido base.
  Un indicatore e' una sostanza che consente di sapere quando si e' raggiunto il punto di equivalenza in una titolazione, generalmente determinando un netto cambiamento di colore della soluzione.

- Gli indicatori acido base sono delle coppie coniugate acido base, caratterizzate dal fatto che **i due membri della coppia hanno colori nettamente diversi**.

- L'indicatore viene aggiunto alla soluzione da titolare in piccola quantita', in modo tale che la sua influenza sugli equilibri acido base sia trascurabile.

- Se indichiamo con HIn la forma acida dell'indicatore, allora il suo equilibrio di ionizzazione e' descritto da:

$$HIn + H_2O \overset{K_{HIn}}{=} In^- + H_3O^+$$

  Ad esempio, HIn potrebbe essere di colore blu, mentre In^- potrebbe essere di colore rosso.

- Per discutere il funzionamento dell'indicatore, conviene rielaborare la legge dell'azione di massa ad esso relativa nel modo seguente:

$$\begin{aligned}
K_{HIn} &= \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]} \\
[H_3O^+] &= K_{HIn}\frac{[HIn]}{[In^-]} \\
pH &= pK_{HIn} - \log\frac{[HIn]}{[In^-]} \\
\frac{(\text{BLU})}{(\text{ROSSO})}\frac{[HIn]}{[In^-]} &= 10^{pK_{HIn}-pH}
\end{aligned}$$

- Il colore della soluzione apparira' quello della forma acida se $[HIn] \gg [In^-]$, e quello della forma basica se $[HIn] \ll [In^-]$.

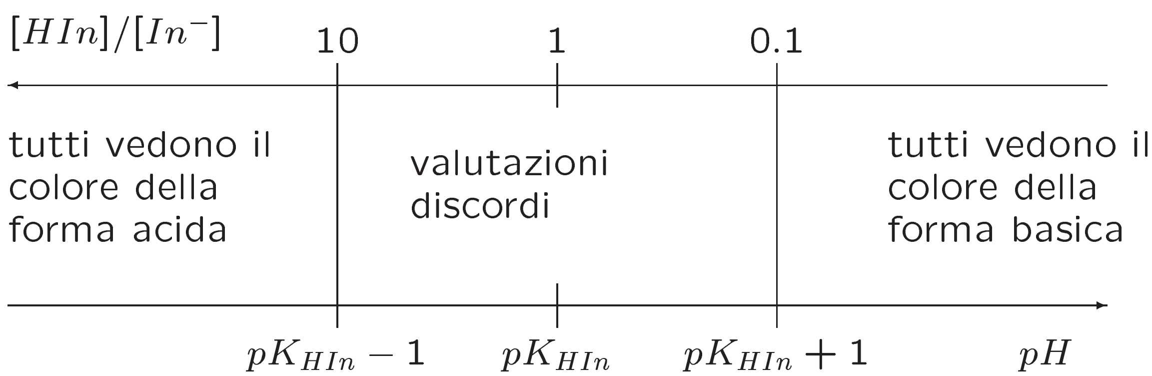
- Come mostra la relazione su scritta, il rapporto fra le concentrazioni della forma acida e di quella basica e' determinato dalla differenza fra pK_{HIn} e il pH:

$$\begin{array}{lcll}
pH \ll pK_{HIn} & \Rightarrow & [HIn] \gg [In^-] & \text{colore della forma acida} \\
pH \gg pK_{HIn} & \Rightarrow & [HIn] \ll [In^-] & \text{colore della forma basica} \\
pH \approx pK_{HIn} & \Rightarrow & [HIn] \approx [In^-] & \text{colore intermedio}
\end{array}$$

- Il pH per cui si ha $[HIn] = [In^-]$ si chiama **punto di viraggio** dell'indicatore. Il punto di viraggio e' dato da pK_{HIn}.

- E' chiaro che il punto di viraggio dell'indicatore deve coincidere il piu' possibile con il pH al punto di equivalenza della titolazione: solo cosi', infatti, si osservera' un cambiamento di colore al momento giusto.

- In realta', le persone con visione cromatica molto acuta percepiscono il cambiamento di colore prima di quelle che hanno una visione cromatica scadente; si trova che, in genere, tutti vedono distintamente il colore della forma acida quando $[HIn]/[In^-] > 10$ e quello della forma basica quando $[HIn]/[In^-] < 0.1$. Persone diverse possono dare valutazioni diverse nell'intervallo: $0.1 < [HIn]/[In^-] < 10$. Dalla penultima relazione prima scritta si puo' vedere che cio' corrisponde ad una variazione di pH di 2 unita' centrata attorno al valore del pK_{HIn}: da $pK_{HIn} - 1$ a $pK_{HIn} + 1$.



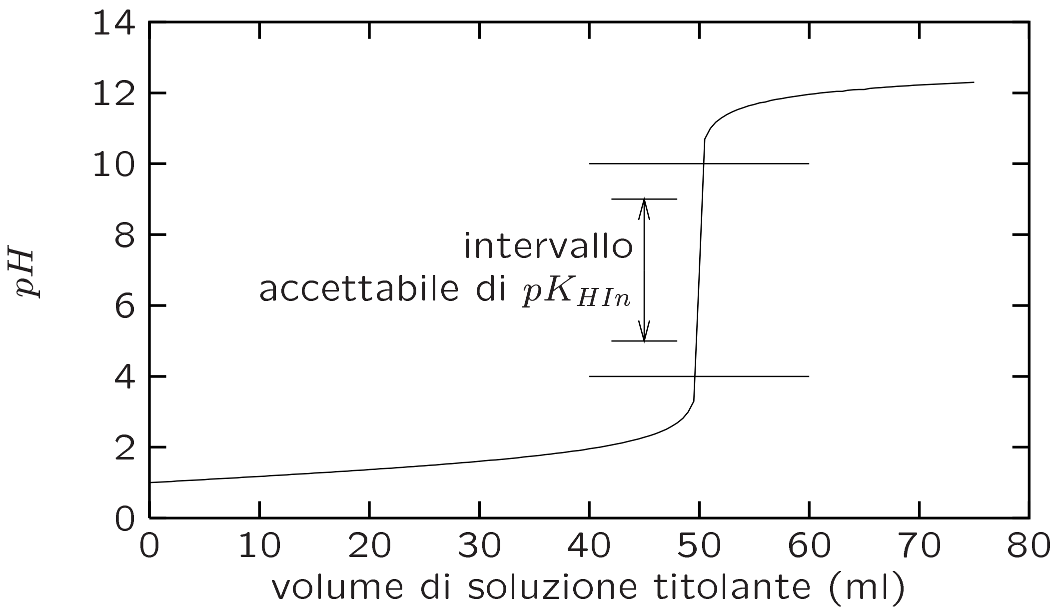
- Affinche' l'indicatore possa essere usato da una persona qualsiasi, bisogna dunque che l'intervallo $[pK_{HIn} - 1, pK_{HIn} + 1]$ sia contenuto nel tratto ripido che la curva di titolazione presenta intorno al punto di equivalenza.

- Ad esempio abbiamo visto che in una titolazione acido forte/base forte il pH varia di circa 6 unita' al punto di equivalenza e il salto e' centrato a $pH = 7$. Cio' significa che si commettera' un errore tollerabile nella determinazione del volume di equivalenza se il punto di equivalenza verra' preso in corrispondenza a **qualsiasi** valore di pH compreso fra 4 e 10.

- Per tale titolazione si potra' impiegare qualsiasi indicatore con pK_{HIn} compreso fra 5 e 9. Se $pK_{HIn} = 5$, allora una persona con visione cromatica molto acuta vedra' il viraggio a $pH = pK_{HIn} - 1 = 4$, che e' il limite inferiore di pH per cui l'errore nella stima del punto di equivalenza e' ancora accettabile; all'estremo opposto, se $pK_{HIn} = 9$, una persona con visione cromatica scadente riuscira' comunque a discernere il viraggio dell'indicatore a $pH = pK_{HIn} + 1 = 10$, che e' il limite superiore di pH per cui l'errore nella stima del punto di equivalenza e' ancora accettabile.

- Se per il caso in oggetto si utilizzasse un indicatore con $pK_{HIn} = 4$, allora una persona con visione cromatica scadente vedrebbe il viraggio a $pH = pK_{HIn} + 1 = 5$, cioe' entro i limiti di accettabilita', ma una persona con visione cromatica molto acuta vedrebbe il viraggio a $pH = pK_{HIn} - 1 = 3$, e quindi commetterebbe un errore per difetto nella determinazione del volume di equivalenza.

- Per una titolazione acido debole/base forte ($pH > 7$ all'equivalenza) si dovra' cercare un indicatore con $pK_{HIn} > 7$; per una titolazione base debole/acido forte ($pH < 7$ all'equivalenza) necessitera' un indicatore con $pK_{HIn} < 7$.


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
intervallo
accettabile di pK_{HIn}
0
10
20
30
40
50
60
70
80
volume di soluzione titolante (ml)

Relazione fra proprieta' acido base e struttura chimica.

- I fattori che determinano le proprieta' acido base di una certa specie chimica sono molteplici e non esistono criteri generali e infallibili. Si possono tuttavia evidenziare alcuni punti importanti che valgono in un gran numero di casi semplici.

- Un acido di Lowry e Brönsted e' una specie capace di donare un protone. Se il protone e' legato all'atomo X, si deve avere la rottura **eterolitica** (cioe' con la perdita dell'elettrone da parte dell'atomo di idrogeno) del legame X—H:

$$\cdots - X - H \rightarrow \cdots - X^{-} + H^{+}$$

- E' intuitivo che tale rottura sara' tanto piu' facile quanto piu' il legame X—H e' polarizzato verso X, cioe' quanto piu' elettronegativo e' l'atomo X rispetto all'idrogeno. Un esempio di questo effetto e' dato dal confronto delle proprieta' acide e della differenza di elettronegativita' nella serie seguente (con Δ e' indicata la differenza di elettronegativita' fra il non metallo e l'idrogeno):

	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Δ	0.4	0.8	1.2	1.8
K_A	≈ 0	≈ 0	1.0×10^{-14}	6.6×10^{-4}

- L'elettronegativita' non e' pero' l'unico fattore che determina le proprieta' acide di una specie chimica. Anche l'energia del legame X—H e' importante. Chiaramente, maggiore e' l'energia richiesta per spezzare il legame X—H e piu' difficilmente il protone potra' essere ceduto. Un esempio in questo senso e' dato dalla serie degli alogenuri di idrogeno. Sulla sola base dell'elettronegativita' vista sopra, ci si aspetterebbe che HF sia l'acido piu' forte. Invece si osserva una correlazione fra l'energia di dissociazione (D) e la forza acida:

	HI	HBr	HCl	HF
D (kJ/mol)	297	368	431	569
K_A	10^9	10^8	1.3×10^6	6.6×10^{-4}

- Idrossidi e ossiacidi.
  In molte specie con caratteristiche acido base si trova un gruppo $O-H$ legato ad un altro atomo $-X-O-H$: esempi di questo tipo sono tutti gli idrossidi e gli ossiacidi. Il fatto che una specie contenente il gruppo OH si comporti da base (come $NaOH$), da acido (come HNO_3) o mostri scarsissime proprieta' acido base (come CH_3OH), e' riconducibile alla polarizzazione del legame $O-H$ e di quello $X-O$.

- Negli idrossidi, si ha un legame metallo ossigeno. I metalli hanno scarsa elettronegativita' per cui il legame metallo ossigeno e' molto polarizzato verso l'ossigeno: cio' fa si' che da un lato l'ossigeno sia ricco di carica negativa e quindi il legame $O-H$ sia poco polarizzato verso l'ossigeno, e dall'altro che il legame metallo ossigeno possa essere rotto eteroliticamente per liberare lo ione ossidrile.

- Quando l'atomo X legato all'ossigeno ha un'elettronegativita' intermedia, il legame con l'ossigeno ha una forte caratteristica covalente e questo fa si' che la specie non dissoci ioni ossidrile. Piuttosto, il legame $O-H$ puo' spezzarsi liberando un protone e determinando cosi' delle proprieta' acide. Ad esempio, HIO e' un acido piuttosto debole ($K_a = 2.3 \times 10^{-11}$) e CH_3OH non mostra caratteristiche acido base.

- Quando l'atomo X legato all'ossigeno ha una buona elettronegativita', impoverisce di carica elettronica l'atomo di ossigeno, rendendo di conseguenza il legame $O-H$ piu' polarizzato. Si ha in questi casi un comportamento acido (rottura eterolitica del legame $O-H$) che aumenta all'aumentare dell'elettronegativita' di X. Un esempio di questo tipo e' l'andamento della costante di ionizzazione acida degli acidi ipoalogenosi, che diminuisce nella sequenza $HClO$, $HBrO$ e HIO.

- Un discorso analogo vale quando l'atomo X non cambia, ma ad esso sono legati altri atomi con elevata elettronegativita': tali atomi depauperano di carica elettronica l'atomo X che, quindi, si comporta come se la sua elettronegativita' fosse esaltata; cio' induce a sua volta una maggiore polarizzazione del legame OH verso l'ossigeno facilitandone la rottura eterolitica. Ad esempio, la costante di acidita' aumenta nella sequenza $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$.

La definizione di acidi e basi secondo Lewis.

- Affinche' una data specie possa agire da accettore di protoni deve necessariamente disporre di una coppia di elettroni di non legame con cui stabilire un legame dativo con il protone. Ad esempio, H_2O si comporta da base utilizzando uno dei due doppietti elettronici non condivisi sull'atomo di ossigeno. Lo stesso vale per OH^- o NH_3.

- Il trasferimento di un protone comporta sempre **la donazione di una coppia elettronica** per formare il legame con il protone.

- Questo fatto costituisce il fondamento della definizione di acidi e basi formulata da Lewis nel 1930:

  > Una base e' una specie che puo' donare una coppia elettronica, mentre un acido e' una specie che puo' accettare una coppia elettronica.

- Tutte le basi di Lowry e Brönsted sono anche basi di Lewis, in quanto sono tutte specie donatrici di una coppia elettronica. Tuttavia, e' nel concetto di acido che le due definizioni differiscono. Secondo Lowry e Brönsted, HCl e' una specie acida perche' cede un protone, ma secondo Lewis la specie acida in HCl e' il protone, H^+, cioe' la specie effettivamente capace di accettare un doppietto elettronico da una base.

- **La definizione di Lewis generalizza il concetto di acido a specie diverse dal protone**. Ad esempio, molte molecole neutre possiedono orbitali vuoti che possono accettare coppie elettroniche per formare legami dativi. Tali molecole sono tutte classificabili come acidi di Lewis. Un esempio classico e' la reazione fra BF_3 e ammoniaca:

  $$BF_3 + NH_3 = F_3B - NH_3$$

- La specie chimica che si origina in seguito alla formazione del legame dativo fra una base (donatore della coppia elettronica) e un acido di Lewis (accettore della coppia elettronica) viene detta **complesso** o **addotto** acido base.

$$\begin{array}{cccccc} BF_3 & + & NH_3 & = & F_3B - NH_3 \\ H^+ & + & H_2O & = & H_3O^+ \\ \text{acido} & + & \text{base} & = & \text{addotto} \end{array}$$

- Molti cationi metallici si comportano da acidi di Lewis, formando legami donatore/accettore con molecole d'acqua o altre molecole o ioni in grado di comportarsi da donatori di coppie elettroniche:

$$\begin{aligned} Cr^{3+} + 6H_2O &= Cr(H_2O)_6^{3+} \\ Cu^{2+} + 4NH_3 &= Cu(NH_3)_4^{2+} \\ Ag^+ + 2NH_3 &= Ag(NH_3)_2^+ \\ Fe^{3+} + 6CN^- &= Fe(CN)_6^{3-} \end{aligned}$$

- Queste reazioni di formazione di addotti acido base sono caratterizzate da costanti di equilibrio che vengono spesso dette **costanti di formazione**.

- La reazione di formazione di addotti acido base fra cationi metallici e molecole di acqua e' la gia' citata reazione di idratazione. Questa reazione spiega come mai i sali di molti cationi metallici danno un idrolisi acida. Infatti, la coordinazione dell'acqua allo ione metallico positivo produce un impoverimento elettronico dell'ossigeno e quindi induce una piu' facile rottura di un legame $O - H$, come e' stato gia' sottolineato in precedenza

- Ad esempio, sciogliendo tricloruro di ferro in acqua, si ottiene una soluzione acida. Il sale si dissocia completamente e lo ione ferro lega sei molecole di acqua con geometria ottaedrica. Il complesso acido base cosi' formato si chiama ione esaaquo ferro (III), $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Esso si comporta come un discreto acido di Lowry e Brönsted, secondo:

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O = Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+$$

con una costante di equilibrio dell'ordine di 10^{-3}.

- Gli idrossidi di alcuni cationi metallici possono comportarsi sia da basi di Lowry e Brönsted che da acidi di Lewis e vengono per questo motivo detti **anfoteri**. Ad esempio:

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2 + 2H_3O^+ &= Zn^{2+} + 4H_2O \\ Zn(OH)_2 + 2OH^- &= Zn(OH)_4^{2-} \end{aligned}$$

- Un altro esempio classico di idrossido anfotero e' $Al(OH)_3$. Questo idrossido e' poco solubile in acqua, ma si scioglie facilmente in ambiente acido o basico:

$$\begin{aligned} Al(OH)_3 + 3H_3O^+ &= Al^{3+} + 6H_2O \\ Al(OH)_3 + OH^- &= Al(OH)_4^- \end{aligned}$$

Equilibri di solubilita'.

- Abbiamo visto che alcuni sali sono poco solubili. Abbiamo anche detto che la solubilita' non va confusa con la dissociazione; quasi tutti i sali sono degli elettroliti forti, per cui anche i sali poco solubili sono completamente dissociati

- Allora, l'equazione chimica che descrive la solubilizzazione di un sale, ad esempio $BaSO_4$, puo' essere scritta nella forma:
$$BaSO_{4(s)} = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

- Anche per l'equilibrio di solubilita' vale la legge dell'azione di massa nella sua forma usuale. La costante di equilibrio prende il nome di **prodotto di solubilita'** e viene spesso indicata col simbolo K_{PS}. Esempi:

$$\begin{array}{lcll}
BaSO_{4(s)} & = & Ba^{2+} + SO_4^{2-} & K_{PS} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \\
AgCl_{(s)} & = & Ag^{+} + Cl^{-} & K_{PS} = [Ag^{+}][Cl^{-}] \\
CaF_{2(s)} & = & Ca^{2+} + 2F^{-} & K_{PS} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2 \\
Ba_3(PO_4)_{2(s)} & = & 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} & K_{PS} = [Ba^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2
\end{array}$$

- Come gia' detto in precedenza, la concentrazione del solido puro e' costante ed e' inclusa nel valore di K_{PS}.

- La legge dell'azione di massa vale solo quando un processo chimico si trova in condizioni di equilibrio: abbiamo gia' visto che la dissoluzione di un soluto in un solvente raggiunge l'equilibrio quando la velocita' di dissoluzione viene uguagliata da quella di riaggregazione. In tali condizioni, la quantita' di soluto disciolto e' massima e la soluzione si dice satura. Se ne conclude che l'espressione del prodotto di solubilita' e' valida **solo in condizioni di saturazione**.

- Ricordiamo che una condizione sufficiente per poter dire che una soluzione e' satura e' che sia presente del soluto indisciolto (il cosiddetto **corpo di fondo**).

- Gli equilibri di solubilita' si trattano nel modo usuale. Ad esempio, quali saranno le concentrazioni di equilibrio degli ioni Ca^{2+} e degli ioni PO_4^{3-} in una soluzione satura di $Ca_3(PO_4)_2$ ottenuta aggiungendo sufficiente solido in acqua?

$$
\begin{array}{lllll}
 & Ca_3(PO_4)_2 & \overset{K_{PS}}{=} & 3Ca^{2+} & +2PO_4^{3-} \\
t=0 & & & 0 & 0 \\
t=\infty & & & [Ca^{2+}] & \frac{2}{3}[Ca^{2+}]
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS} &= [Ca^{2+}]^3 \left(\frac{2}{3}[Ca^{2+}]\right)^2 \\
&= \frac{4}{9}[Ca^{2+}]^5 \\
[Ca^{2+}] &= \left(\frac{9}{4}K_{PS}\right)^{\frac{1}{5}}
\end{aligned}
$$

- La direzione in cui si muove un equilibrio di solubilita' a partire da una certa condizione iniziale si discute, come abbiamo gia' visto in generale, sulla base del quoziente di reazione.

- Se poniamo un sale poco solubile in acqua pura, le concentrazioni iniziali degli ioni in soluzione sono nulle e quindi il quoziente di reazione vale zero: il solido si sciogliera' producendo ioni fino a che il quoziente di reazione passa da 0 al valore di K_{PS}. Il sistema raggiunge cosi' l'equilibrio e la soluzione e' satura.

- Se la quantita' di solido posto in acqua non e' sufficiente a produrre le concentrazioni ioniche prescritte dalla legge dell'azione di massa, il quoziente di reazione non riesce a crescere fino al valore dovuto e il sistema non raggiunge l'equilibrio perche' il solido viene completamente consumato. La soluzione si dice insatura e la legge dell'azione di massa non vale.

- Se invece di porre il sale poco solubile in acqua, partiamo dai suoi ioni (ad esempio mescolando due soluzioni ciascuna contenente uno ione costituente il sale poco solubile), bisogna valutare il quoziente di reazione iniziale, $Q_\circ$.

  $Q_\circ > K_{PS}$ La soluzione e' **soprasatura**. Il quoziente di reazione e' troppo grande: precipitera' un po' di solido facendo diminuire le concentrazioni ioniche fino a che si arriva all'equilibrio ($Q_\circ = K_{PS}$).

  $Q_\circ = K_{PS}$ La soluzione e' satura. Il sistema e' gia' all'equilibrio.

  $Q_\circ < K_{PS}$ La soluzione e' insatura. Il sistema non e' all'equilibrio e il quoziente di reazione e' troppo piccolo. Tuttavia, siccome non c'e' solido indisciolto che possa aumentare le concentrazioni ioniche, il sistema non ha modo di raggiungere l'equilibrio e la legge dell'azione di massa non e' applicabile.

- Esempio.
  Per CaF_2 si ha $K_{PS} = 3.9 \times 10^{-11}$. Quali sono le concentrazioni finali di ioni Ca^{2+} e F^- in una soluzione ottenuta mescolando $V^\circ_{CaCl_2} = 0.5\ l$ di $CaCl_2$ a concentrazione $C^\circ_{CaCl_2} = 1.0 \times 10^{-3}\ M$ con $V^\circ_{NaF} = 0.5\ l$ di NaF a concentrazione $C^\circ_{NaF} = 3.0 \times 10^{-3}\ M$?
  $CaCl_2$ e NaF sono elettroliti forti completamente solubili e quindi le due soluzioni di partenza contengono quantita' stechiometriche dei rispettivi ioni. Gli ioni Na^+ e Cl^- sono ioni spettatori, perche' $NaCl$ e' un sale assai solubile.
  Per il quoziente di reazione relativo al sale CaF_2, poco solubile, si ha:

$$
\begin{aligned}
Q_\circ &= \frac{C^\circ_{CaCl_2} V^\circ_{CaCl_2}}{V^\circ_{CaCl_2} + V^\circ_{NaF}} \left(\frac{C^\circ_{NaF} V^\circ_{NaF}}{V^\circ_{CaCl_2} + V^\circ_{NaF}} \right)^2 \\
&= 5 \times 10^{-10}
\end{aligned}
$$

  Siccome $Q_\circ > K_{PS}$, la soluzione iniziale e' soprasatura: si avra' precipitazione di CaF_2 fino al raggiungimento dell'equilibrio ($Q_\circ = K_{PS}$).

$$
\begin{array}{llll}
 & Ca^{2+} & +2F^- & \overset{1/K_{PS}}{=} \quad CaF_2 \\
t=0 & [Ca^{2+}]_{t=0} & [F^-]_{t=0} & \\
t=\infty & [Ca^{2+}] & [F^-]_{t=0} - 2\left([Ca^{2+}]_{t=0} - [Ca^{2+}]\right) &
\end{array}
$$

$$
\frac{1}{K_{PS}} = \frac{1}{[Ca^{2+}]\left([F^-]_{t=0} - 2\left([Ca^{2+}]_{t=0} - [Ca^{2+}]\right)\right)^2}
$$

  Dato il valore molto piccolo di K_{PS}, si puo' fare una semplificazione:

$$
\begin{aligned}
K_{PS} \to 0 \quad &\Rightarrow \quad \frac{1}{K_{PS}} \to \infty \\
&\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [Ca^{2+}] \approx \begin{cases} 0 & \text{se} \quad \frac{[Ca^{2+}]_{t=0}}{[F^-]_{t=0}} \le \frac{1}{2} \\ [Ca^{2+}]_{t=0} - \frac{1}{2}[F^-]_{t=0} & \text{se} \quad \frac{[Ca^{2+}]_{t=0}}{[F^-]_{t=0}} \ge \frac{1}{2} \end{cases}
\end{aligned}
$$

Si deve percio' vedere chi e' il reagente limitante:

$$\begin{aligned}\frac{[Ca^{2+}]_{t=0}}{[F^-]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^\circ_{CaCl_2}V^\circ_{CaCl_2}}{V^\circ_{CaCl_2}+V^\circ_{NaF}}}{\frac{C^\circ_{NaF}V^\circ_{NaF}}{V^\circ_{CaCl_2}+V^\circ_{NaF}}}\\ &= 0.33 < 0.5\end{aligned}$$

Il reagente limitante e' lo ione calcio e quindi:

$$\begin{aligned}[F^-]_{t=0} - 2\left([Ca^{2+}]_{t=0} - [Ca^{2+}]\right) &\approx [F^-]_{t=0} - 2[Ca^{2+}]_{t=0}\\ \frac{1}{K_{PS}} &= \frac{1}{[Ca^{2+}]\left([F^-]_{t=0} - 2[Ca^{2+}]_{t=0}\right)^2}\\ [Ca^{2+}] &= \frac{K_{PS}}{\left([F^-]_{t=0} - 2[Ca^{2+}]_{t=0}\right)^2}\\ &= \frac{K_{PS}}{\left(\frac{C^\circ_{NaF}V^\circ_{NaF}}{V^\circ_{CaCl_2}+V^\circ_{NaF}} - 2\frac{C^\circ_{CaCl_2}V^\circ_{CaCl_2}}{V^\circ_{CaCl_2}+V^\circ_{NaF}}\right)^2}\\ &= 1.56 \times 10^{-4}\ mol/l\end{aligned}$$

Il calcolo puo' essere eseguito in modo approssimato senza impostare il trattamento completo dell'equilibrio. Siccome $1/K_{PS} \to \infty$, la reazione si puo' considerare completa. Inoltre, come gia' visto sopra, siccome $[Ca^{2+}]_{t=0}/[F^-]_{t=0} = 0.33 < 0.5$, il reagente limitante sara' Ca^{2+}. Quindi, per la concentrazione di equilibrio dello ione F^- si ha, in prima approssimazione: $[F^-] = [F^-]_{t=0} - 2[Ca^{2+}]_{t=0} = 0.5 \times 10^{-3}\ M$. A questo punto, la concentrazione di equilibrio degli ioni Ca^{2+} si ricava dalla legge dell'azione di massa utilizzando il valore approssimato appena trovato per $[F^-]$: $[Ca^{2+}] = K_{PS}/[F^-]^2 = 1.56 \times 10^{-4}\ M$

- Si e' gia' visto che la solubilita' di un sale poco solubile e' definita come la massima quantita' del sale che si puo' sciogliere in una data quantita' di solvente. Cio' equivale a dire che la solubilita' coincide con la concentrazione di sale sciolto in una sua soluzione satura.

- Siccome in una soluzione satura vale la legge dell'azione di massa, la solubilita' puo' essere facilmente calcolata se il prodotto di solubilita' e' noto: infatti le concentrazioni ioniche sono in relazione con la concentrazione di sale disciolto tramite la stechiometria della reazione di dissoluzione.
  Esempio.
  Sapendo che per $Ba_3(PO_4)_2$ si ha $K_{PS} = 3.4 \times 10^{-23}$, calcolare la solubilita' di $Ba_3(PO_4)_2$.

$$\begin{array}{lllll} & Ba_3(PO_4)_2 & \overset{K_{PS}}{=} & 3Ba^{2+} & +2PO_4^{3-} \\ t=0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & & & 3S & 2S \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_{PS} &= (3S)^3\,(2S)^2 \\ 27S^3 \times 4S^2 &= K_{PS} \\ 108S^5 &= K_{PS} \\ S &= \left(\frac{K_{PS}}{108}\right)^{\frac{1}{5}} \end{aligned}$$

- Naturalmente, anche l'inverso e' vero: cioe', dalla misura sperimentale della solubilita' si puo' ricavare il prodotto di solubilita'.
  Esempio.
  Sapendo che in una soluzione satura di $PbCl_2$ si ha $[Pb^{2+}] = 1.62 \times 10^{-2}\ M$, calcolare K_{PS} per $PbCl_2$.

$$PbCl_2 \overset{K_{PS}}{=} Pb^{2+} + 2Cl^-$$

$$\begin{aligned} K_{PS} &= [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \\ &= [Pb^{2+}]\left(2[Pb^{2+}]\right)^2 \\ &= 4[Pb^{2+}]^3 \end{aligned}$$

- Gli equilibri di solubilita', come qualsiasi altro tipo di equilibrio chimico, reagiscono alle perturbazioni esterne in accordo con il principio di Le Chatelier.

- In particolare, per quanto riguarda le concentrazioni ioniche in soluzione, l'equilibrio di dissoluzione si spostera' verso sinistra o verso destra a seconda che la concentrazione di uno o entrambi gli ioni generati dal sale poco solubile venga aumentata o diminuita, rispettivamente.

- Sulla base di cio', ad esempio, si puo' prevedere che la solubilita' di un sale poco solubile in una soluzione contenente gia' una certa concentrazione di uno o entrambi gli ioni costituenti sara' inferiore alla solubilita' in acqua pura. Questo effetto viene spesso chiamato **effetto dello ione comune**.

- Esempio.
  Confrontare la solubilita' di $AgCl$ ($K_{PS} = 1.8 \times 10^{-10}$) in acqua pura e in una soluzione 0.1 M di $NaCl$.
  In acqua pura si ha:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & AgCl & \overset{K_{PS}}{\rightleftharpoons} & Ag^+ & +Cl^- \\
t=0 & & & 0 & 0 \\
t=\infty & & & S & S
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS} &= S^2 \\
S &= \sqrt{K_{PS}} \\
&= 1.34 \times 10^{-5}\, mol/l
\end{aligned}
$$

Nella soluzione di $NaCl$ si ha:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & AgCl & \overset{K_{PS}}{\rightleftharpoons} & Ag^+ & +Cl^- \\
t=0 & & & 0 & 0.1 \\
t=\infty & & & S & S+0.1
\end{array}
$$

$$
K_{PS} = S\,(S+0.1)
$$

Siccome $K_{PS} \rightarrow 0$, possiamo assumere che gli ioni Cl^- provenienti dal sale poco solubile siano trascurabili in confronto a quelli preesistenti in soluzione: $S + 0.1 \approx 0.1$. Quindi:

$$
\begin{aligned}
K_{PS} &\approx S \times 0.1 \\
S &= \frac{K_{PS}}{0.1} \\
&= 1.8 \times 10^{-9}\, mol/l
\end{aligned}
$$

- La solubilita' di molti composti ionici e' influenzata dal pH della soluzione. In generale, il pH influenza la solubilita' di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con ioni idronio o ossidrile.

- Molti idrossidi sono poco solubili ($Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$). L'influenza del pH sulla solubilita' di questi composti e' riconducibile all'effetto dello ione comune: chiaramente, per il principio di Le Chatelier, la solubilita' di questi idrossidi aumenta al diminuire del pH.

- Molti sali contengono come anione la base coniugata di un acido debole (acetati, solfuri, carbonati, fosfati): la loro solubilita' e' influenzata dal pH in quanto l'anione reagisce con gli ioni idronio:

$$\begin{array}{rcl} CaF_2 & \overset{K_{PS}}{=} & Ca^{2+} + 2F^- \\ 2F^- + 2H_3O^+ & \overset{(1/K_A)^2}{=} & 2HF + 2H_2O \\ \hline CaF_2 + 2H_3O^+ & \overset{K_{PS}/K_A^2}{=} & Ca^{2+} + 2HF + 2H_2O \end{array}$$

- In base al principio di Le Chatelier, il sale si scioglie in misura maggiore per cercare di compensare il consumo di anione causato dalla reazione con gli ioni idronio. In generale, dunque, la solubilita' dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH.

- Esempio.
  Confrontare la solubilita' di CaF_2 in acqua pura e in una soluzione tampone a $pH = 1$. Per CaF_2 si ha $K_{PS} = 3.9 \times 10^{-11}$, per HF si ha $K_A = 6.8 \times 10^{-4}$.
  In acqua pura:

$$\begin{array}{lllll} & CaF_2 & \overset{K_{PS}}{=} & Ca^{2+} & +2F^- \\ t=0 & & & 0 & 0 \\ t=\infty & & & S & 2S \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_{PS} &= S\,(2S)^2 \\ S &= \left(\frac{K_{PS}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 2.14 \times 10^{-4}\; mol/l \end{aligned}$$

A $pH = 1$ si ha:

$$\begin{array}{rcl} CaF_2 & \overset{K_{PS}}{=} & Ca^{2+} + 2F^- \\ 2F^- + 2H_3O^+ & \overset{(1/K_A)^2}{=} & 2HF + 2H_2O \\ \hline CaF_2 + 2H_3O^+ & \overset{K_{PS}/K_A^2}{=} & Ca^{2+} + 2HF + 2H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{lllllll} & CaF_2 & +2H_3O^+ & \overset{K_{PS}/K_A^2}{=} & Ca^{2+} & +2HF & +2H_2O \\ t=0 & & 10^{-pH} & & 0 & 0 & \\ t=\infty & & 10^{-pH} & & S & 2S & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \frac{K_{PS}}{K_A^2} &= \frac{S\,(2S)^2}{(10^{-pH})^2} \\ &= \frac{4S^3}{10^{-2pH}} \\ S &= \left(\frac{K_{PS}}{4}\frac{10^{-2pH}}{K_A^2}\right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 5.95 \times 10^{-3}\; mol/l \end{aligned}$$

- Quando il catione di un sale e' un acido di Lewis, esso puo' reagire con delle basi presenti in soluzione per dare un complesso acido base. Tale reazione consuma il catione e quindi sposta l'equilibrio di solubilita' verso destra.

- Ad esempio, la solubilita' di $AgCl$ e' maggiore in presenza di ammoniaca, a causa della formazione del complesso argento diammino:

$$\begin{array}{rcl} AgCl & \overset{K_{PS}}{=} & Ag^+ + Cl^- \\ Ag^+ + 2NH_3 & \overset{K_F}{=} & Ag(NH_3)_2^+ \\ \hline AgCl + 2NH_3 & \overset{K_{PS}K_F}{=} & Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \end{array}$$

L’entropia e l’energia libera.

- Parlando dell’equilibrio chimico abbiamo visto che alcune reazioni sono molto spostate verso destra, mentre altre lo sono pochissimo. In generale, ha molta importanza sapere se un certo processo ha tendenza ad avvenire o meno: serve cioe’ un **criterio di spontaneita’**.

- Per sistemi meccanici semplici, tale criterio e’ quello del raggiungimento di uno stato di minima energia: un corpo sospeso lasciato a se stesso spontaneamente cade perche’ cosi’ la sua energia (potenziale) diminuisce; la pallina in una roulette si ferma spontaneamente e cosi’ via.

- La situazione per i sistemi chimici e’ pero’ diversa. Se il criterio della minima energia fosse l’unico valido, allora solo le reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$) sarebbero spontanee. Viceversa, esistono moltissimi esempi di reazioni e processi endotermici ($\Delta H > 0$) spontanei. Parlando della solubilita’, si e’ visto che la dissoluzione di molti sali e’ un processo endotermico:
$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$$
La fusione di un pezzo di ghiaccio a 25 C e’ un altro esempio di processo spontaneo che assorbe calore.
Questi e molti altri sono esempi di trasformazioni endotermiche, ma assolutamente spontanee.

- Evidentemente, per i sistemi chimici il raggiungimento di uno stato a minima energia non e’ l’unico fattore che determina la spontaneita’ o meno di una trasformazione.

- Per comprendere meglio cio’ che spinge un sistema chimico a muoversi in una certa direzione anziche’ nella direzione opposta, consideriamo il seguente esperimento.

- Ci sono due contenitori connessi da un rubinetto: in un contenitore si trova del gas ideale, nell'altro e' stato fatto il vuoto. Il tutto e' in condizioni adiabatiche: cioe' i contenitori sono termicamente isolati dall'esterno.

- Tutti sappiamo che se si apre il rubinetto che connette i due contenitori, il gas fluisce nel contenitore vuoto fino a che le molecole che lo costituiscono sono equamente distribuite fra i due contenitori. Tale esperimento viene detto **espansione libera**.

- Siccome l'esperimento si svolge in condizioni adiabatiche, non c'e' stato ne' assorbimento ne' cessione di calore; inoltre, siccome il secondo contenitore era inizialmente vuoto, sul gas non e' stato compiuto alcun lavoro: l'energia del gas ($\Delta E = q + w$) non e' dunque cambiata, eppure il gas **spontaneamente** ha occupato il contenitore vuoto non appena ne ha avuta la possibilita'.

- Cio' che ha spinto il gas ad occupare il contenitore vuoto non e' evidentemente il raggiungimento di uno stato a piu' bassa energia. Piuttosto, le molecole del gas tendono a disporsi **nel modo piu' disordinato possibile**.

- Possiamo quindi dire che la direzione in cui si evolve un processo e' determinata (anche) dalla ricerca di uno stato di massimo disordine. Cio' e' dovuto, in definitiva, al fatto che le molecole che costituiscono un sistema macroscopico si muovono in maniera del tutto casuale.

- Tornando all'esperimento dell'espansione libera, sarebbe veramente stupefacente se, dopo l'apertura del rubinetto, il gas continuasse a rimanere confinato in un solo contenitore! E' del tutto ragionevole, invece, che le molecole del gas, muovendosi completamente a caso, finiscano per passare una meta' del loro tempo in un contenitore e l'altra meta' nell'altro contenitore.

- Osserviamo che lo stato finale di equilibrio che raggiunge il gas e' di natura tipicamente dinamica: quando la concentrazione di molecole nei due contenitori e' diventata la stessa, le molecole continuano a passare da un contenitore all'altro e viceversa, ma la velocita' con cui si ha il passaggio dal primo contenitore al secondo e' uguale a quella con cui si verifica il passaggio in direzione opposta.

- Il grado di disordine di un sistema e' espresso quantitativamente da una funzione di stato detta **entropia**. Nell'espansione libera vista prima, si ha un aumento di entropia: $\Delta S > 0$, perche', occupando un volume maggiore, le molecole del gas sono piu' difficilmente localizzabili e quindi il sistema e' piu' disordinato.

- In molti processi il segno della variazione di entropia e' facilmente intuibile. Ad esempio, nella fusione si ha il passaggio dallo stato solido, caratterizzato da un ordine a lungo raggio, a quello liquido, in cui le possibilita' di movimento delle molecole sono molto maggiori: e' chiaro che in una simile trasformazione si avra' una variazione positiva di entropia. E' chiaro inoltre (anche per il fatto che l'entropia e' una funzione di stato) che la variazione di entropia per il processo inverso (solidificazione) deve essere negativa.

- Altri processi per cui il segno della variazione entropica e' facilmente prevedibile sono la evaporazione e la sublimazione.

- La variazione di entropia per alcune reazioni chimiche e' di nuovo facilmente prevedibile. Ad esempio, in tutte le reazioni in cui si ha formazione di gas da solidi o liquidi, oppure nelle reazioni in fase gassosa in cui si ha un aumento del numero di molecole si ha anche un aumento di entropia:

$$\begin{aligned} CaCO_{3(s)} &= CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \\ 2H_2O_{(g)} &= 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \end{aligned}$$

- L'interpretazione dell'entropia come "grado di disordine di un sistema" e' utile da un punto di vista qualitativo. Per poter dare una definizione quantitativa di entropia bisogna prima introdurre il concetto di **reversibilita' termodinamica**.

- Si definisce **termodinamicamente reversibile un processo in cui il sistema si trova sempre in condizioni infinitamente vicine all'equilibrio**

- In pratica, un processo reversibile e' inattuabile; tuttavia un processo puo' essere fatto avvenire in condizioni vicine a piacere alla reversibilita'.

- Esempio.
  L'espansione di un gas ideale puo' essere fatta avvenire in condizioni reversibili nel modo seguente. Supponiamo che il gas si trovi in un cilindro con pistone; allora, se lo si vuole espandere dal volume iniziale V_i a quello finale V_f in modo reversibile, bastera' sollevare il pistone molto lentamente. Durante il sollevamento del pistone, la pressione esercitata **dal** gas differisce di pochissimo da quella esercitata dal pistone **sul** gas e quindi il gas, pur compiendo l'espansione, si trova sempre in condizioni vicinissime all'equilibrio.

- E' da notare la differenza rispetto al caso in cui il pistone viene alzato **improvvisamente** e portato al volume finale: lo stato finale e' esattamente lo stesso, ma durante la trasformazione il gas e' ben lontano da una qualsiasi condizione di equilibrio: la pressione esercitata **dal** gas sul pistone e' uguale a quella nel caso precedente, ma la pressione esercitata dal pistone **sul** gas durante l'espansione e' praticamente nulla

- Esempio.
  Consideriamo la seguente reazione:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

  Supponiamo che il sistema si trovi in condizioni di equilibrio. Come possiamo far avvenire la produzione di una mole di ammoniaca in modo reversibile? Se preleviamo una quantita' infinitesima di ammoniaca dall'ambiente di reazione, per il principio di Le Chatelier la reazione si spostera' a destra di una quantita' infinitesima corrispondente. Quindi, se facciamo un numero grandissimo di piccolissimi prelievi di ammoniaca fino ad arrivare ad una mole, la reazione avra' prodotto una quantita' finita di ammoniaca senza essersi mai allontanata apprezzabilmente dalle condizioni di equilibrio: il processo e' dunque avvenuto in condizioni reversibili (o quanto meno molto vicine alle condizioni di reversibilita'). In altri termini, durante tutto questo processo, il quoziente di reazione rimane sempre vicinissimo al valore della costante di equilibrio della reazione: $|Q - K| < \epsilon, \ \epsilon \to 0$.

- Anche qui c'e' da notare la differenza rispetto al caso in cui si mettono a reagire solamente H_2 e N_2 in quantita' tali da produrre una mole di ammoniaca: in questo caso, il quoziente di reazione iniziale e' ben diverso dalla costante di equilibrio e vi si approssima solo alla fine della trasformazione. Viene sempre prodotta una mole di ammoniaca, ma non attraverso un processo reversibile.

- La nozione di processo reversibile e' essenziale per la definizione quantitativa di entropia: la variazione di entropia per un processo **reversibile ed isotermo** (cioe' a temperatura costante) e' definita da:

  $$\Delta S = \frac{q}{T}$$

  dove q e' il calore scambiato dal sistema durante il processo e T e' la temperatura a cui il processo e' avvenuto.

- Dalla relazione su scritta, si deducono le unita' di misura dell'entropia: J/K

- Si e' visto che il calore scambiato in una reazione chimica che avviene a pressione costante e' uguale alla variazione di entalpia. Quindi, un modo per calcolare la variazione di entropia relativa ad una data reazione che avvenga in condizioni **isoterme ed isobare** e':

  $$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

  Per quanto detto prima, per poter sfruttare questa formula, e' essenziale che la reazione venga fatta avvenire in modo reversibile

- La definizione che si e' data per la variazione di entropia relativa ad un processo reversibile vale a temperatura costante. Ma come varia l'entropia con la temperatura? Intuitivamente, al diminuire della temperatura l'energia cinetica delle molecole diminuisce e quindi il loro moto diventa meno caotico. Basandoci sull'identificazione dell'entropia con il grado di disordine, possiamo quindi dire che l'entropia di una sostanza deve diminuire al diminuire della temperatura.

- Cio' trova una espressione formale nel **terzo principio della termodinamica**, secondo cui l'entropia di una sostanza pura in uno stato cristallino a 0 K e' nulla.

- Il terzo principio consente di determinare **l'entropia assoluta** di una sostanza a una certa temperatura, determinando sperimentalmente la variazione di entropia subita dalla sostanza nel processo di riscaldamento a partire da 0 K.

- Esistono tabelle molto estese che riportano l'entropia molare standard di moltissime sostanze a 25 C. Come gia' detto parlando dell'entalpia, lo stato standard di una sostanza corrisponde alla sostanza pura alla pressione di 1 atm e ad una temperatura prefissata. L'aggettivo "molare" indica ovviamente che l'entropia si riferisce ad 1 mol di sostanza

- Sulla base di queste tabelle, e' possibile calcolare immediatamente la variazione standard di entropia per una qualsiasi reazione a 25 C. Per la generica reazione:

  $$aA + bB = cC + dD$$

  si avra':

  $$\Delta S^{\circ} = cS^{\circ}_C + dS^{\circ}_D - (aS^{\circ}_A + bS^{\circ}_B)$$

- Il terzo principio della termodinamica consente di stabilire delle entropie **assolute** per tutte le sostanze. In particolare, l'entropia di un elemento ad una certa temperatura ($> 0\ K$), ha un valore finito.

- Va notata la differenza con l'entalpia: in quel caso, la determinazione di un valore assoluto non e' possibile; per questo motivo si ricorre alla definizione di entalpia standard di formazione, in base alla quale l'entalpia standard di formazione di un elemento e' nulla.

- Si deve realizzare che l'entalpia standard di formazione di una sostanza **non** e' il valore assoluto dell'entalpia posseduta da quella sostanza: e' semplicemente la **variazione** di entalpia relativa al processo di formazione della sostanza a partire dai suoi elementi.

- Abbiamo visto che la variazione di entalpia per una reazione non e' in grado di dirci se tale reazione e' spontanea o meno. Abbiamo anche visto che molti processi sembrano essere spinti dal raggiungimento di uno stato di massimo disordine. Tali processi sono caratterizzati da $\Delta S > 0$.

- Questa condizione, tuttavia, similmente alla condizione sulla diminuzione di energia, $\Delta H < 0$, non ha validita' generale. Si possono infatti trovare moltissimi esempi di processi spontanei, ma con $\Delta S < 0$. Tutti i processi di solidificazione e condensazione sono caratterizzati da una variazione negativa di entropia, eppure, la solidificazione dell'acqua a $-10\,C$ e' un processo spontaneo.

- In realta', la variazione di entropia per un processo puo' rappresentare effettivamente un criterio generale di spontaneita', **a condizione che tale variazione comprenda quella del sistema e quella del resto dell'universo**.

- Cio' rappresenta la sostanza del **secondo principio della termodinamica**:

> Per un qualsiasi processo spontaneo, la variazione di entropia dell'universo (cioe' sistema piu' ambiente circostante) e' positiva.

- Dato che tutti i processi naturali sono spontanei, un'enunciazione equivalente del secondo principio e' che l'entropia dell'universo e' in continuo aumento.

- Il secondo principio della termodinamica costituisce un criterio di spontaneita' del tutto generale: dato un qualsiasi processo, si deve valutare la variazione di entropia dell'universo:

  $$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

  A questo punto si possono avere tre casi:

  $\Delta S_{universo} > 0$ Il processo e' spontaneo

  $\Delta S_{universo} < 0$ Il processo non e' spontaneo: il processo inverso e' spontaneo

  $\Delta S_{universo} = 0$ Il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneita': nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova dunque in condizioni di equilibrio.

- Il secondo principio ci consente di spiegare quei processi spontanei per cui $\Delta S_{sistema} < 0$: siccome cio' che conta e' $\Delta S_{universo}$ e non $\Delta S_{sistema}$, se un processo spontaneo e' caratterizzato da $\Delta S_{sistema} < 0$, significa che la variazione entropica dell'ambiente, $\Delta S_{ambiente}$, e' sufficientemente positiva da rendere $\Delta S_{universo} > 0$.

- Vale la pena di ricapitolare brevemente il primo ed il secondo principio della termodinamica. Il primo principio regola i bilanci energetici e in pratica vieta **la creazione o la scomparsa di energia** (spesso si dice che il primo principio afferma l'impossibilita' del moto perpetuo).

- Il secondo principio stabilisce **il verso di un processo**. Ad esempio, il secondo principio sancisce l'impossibilita' che il calore fluisca spontaneamente da un corpo freddo ad un corpo caldo. Va notato che se cio' avvenisse, non costituirebbe una violazione del primo principio.

- L'applicazione del secondo principio per decidere se un processo e' spontaneo o meno e' scomoda per il fatto che richiede la determinazione di $\Delta S_{universo}$. Sarebbe molto utile un criterio che coinvolga il solo sistema.

- A questo scopo esiste una funzione di stato detta **energia libera di Gibbs**. Per un processo che avvenga a temperatura e pressione costante, la variazione dell'energia libera di Gibbs e' data da:
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
dove tutte le variazioni delle funzioni di stato al secondo membro si riferiscono **al solo sistema**

- Il secondo principio puo' essere espresso in termini di energia libera di Gibbs. Per un processo isotermo (temperatura costante) e isobaro (pressione costante), il criterio di spontaneita' e':
$$\begin{aligned}
\Delta S_{universo} &> 0 \\
\Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} &> 0 \\
\frac{q_{ambiente}}{T} + \Delta S_{sistema} &> 0 \\
\frac{-q_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema} &> 0 \\
\frac{-\Delta H_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema} &> 0 \\
\Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema} &< 0 \\
\Delta G_{sistema} &< 0
\end{aligned}$$

- Il passaggio: $\Delta S_{ambiente} = q_{ambiente}/T$ e' lecito solo se lo scambio di calore avviene in modo reversibile. In effetti, l'ambiente si comporta come "un serbatoio di calore infinito", e quindi lo scambio di calore comporta per l'ambiente un discostamento solo infinitesimo dalla condizione di equilibrio, il che implica la reversibilita' richiesta.

- Si vede quindi che, per processi che avvengano in condizioni di temperatura e pressione costanti, che sono condizioni estremamente comuni, si ha:
$$\Delta S_{universo} > 0 \Leftrightarrow \Delta G_{sistema} < 0$$

- Per quanto appena visto, si puo' determinare la spontaneita' di un processo isotermo e isobaro sulla base della variazione di energia libera di Gibbs ad esso associata (e riferita al solo sistema):

  $\Delta G < 0$ Il processo e' spontaneo

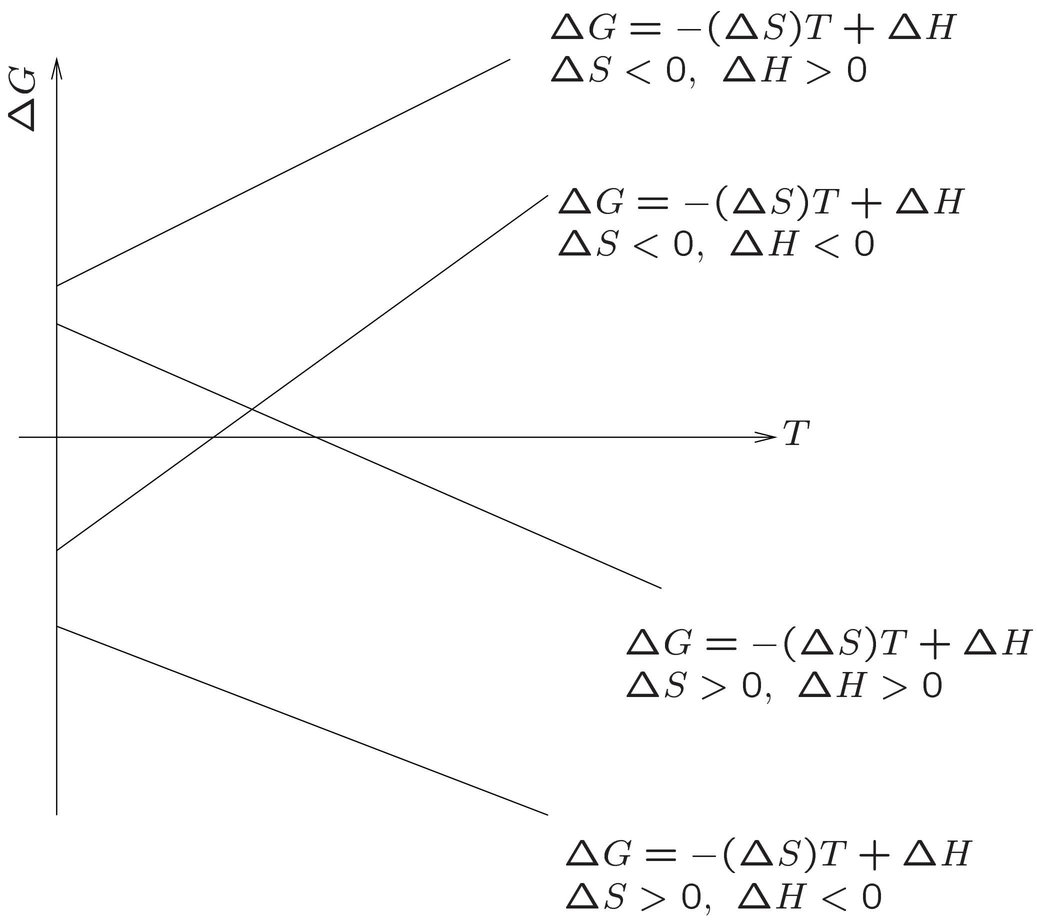
  $\Delta G > 0$ Il processo non e' spontaneo: il processo inverso e' spontaneo

  $\Delta G = 0$ Il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneita': nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova in condizioni di equilibrio.

- L'espressione per la variazione di energia libera di Gibbs:

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

  richiede qualche commento. La spontaneita' di un processo chimico dipende dalla variazione di entalpia e da quella di entropia. Il segno e/o l'entita' di queste variazioni determinano il segno di ΔG e quindi la spontaneita' del processo. Assumendo, come si trova generalmente, che ΔH e ΔS non varino molto con la temperatura, e' chiaro che, se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, si avra' sempre $\Delta G < 0$ e il processo sara' sempre spontaneo (termodinamicamente favorito); all'opposto, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, si avra' sempre $\Delta G > 0$ e il processo risultera' sempre termodinamicamente sfavorito. Se la variazione entalpica e quella entropica hanno lo stesso segno, la spontaneita' del processo dipende dalla temperatura. Ad esempio, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, il processo sara' spontaneo ad alta temperatura e non spontaneo a bassa temperatura. Il viceversa vale se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$.



ΔG
T
$\Delta G = -(\Delta S)T + \Delta H$
$\Delta S < 0,\ \Delta H > 0$
$\Delta G = -(\Delta S)T + \Delta H$
$\Delta S < 0,\ \Delta H < 0$
$\Delta G = -(\Delta S)T + \Delta H$
$\Delta S > 0,\ \Delta H > 0$
$\Delta G = -(\Delta S)T + \Delta H$
$\Delta S > 0,\ \Delta H < 0$

- In completa analogia con quanto gia' visto per l'entalpia, si definisce l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per un composto la variazione di energia libera di Gibbs relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo costituiscono in condizioni standard. L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione e' generalmente indicata col simbolo ΔG_f°. Ad esempio:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta G_f^\circ(CO_2) = -394.36\ kJ$$

- Chiaramente, come gia' detto per l'entalpia molare standard di formazione, per come e' definita, anche l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per gli elementi e' nulla.

- Inoltre, l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione si puo' ricavare dalle entalpie molari standard di formazione e dalle entropie assolute in condizioni standard, sulla base della definizione:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

- Esempio.
  Calcolare il $\Delta G_f^\circ(CO_2)$ sapendo che:

$\Delta H_f^\circ(CO_2)$	$-393.51\ kJ/mol$
$S^\circ(CO_2)$	$213.63\ J/molK$
$S^\circ(C)$	$5.74\ J/molK$
$S^\circ(O_2)$	$205.03\ J/molK$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_f^\circ &= \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \\
&= \Delta H_f^\circ(CO_2) - T\left(S^\circ(CO_2) - (S^\circ(C) + S^\circ(O_2))\right) \\
&= -393.51 \times 10^3 - 298.15\,(213.63 - (5.74 + 205.03)) \\
&= -394.36 \times 10^3\ J/mol \\
&= -394.36\ kJ/mol
\end{aligned}$$

- Esistono tabelle molto estese che riportano l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per numerosissimi composti. Queste tabelle possono essere adoperate per calcolare la variazione standard di energia libera di Gibbs relativa a qualsiasi reazione:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta G^\circ \quad = \quad c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D) - \Big(a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)\Big)$$

- Questa relazione si ottiene in modo identico a quanto gia' visto a suo tempo per l'entalpia ed e' una conseguenza del fatto che l'energia libera di Gibbs e' una funzione di stato. E' sufficiente scrivere la reazione in esame come somma delle reazioni di formazione di ciascun partecipante. Le reazioni di formazione relative ai reagenti vanno scritte in senso inverso (e quindi la variazione di energia libera di Gibbs ad esse relativa va cambiata di segno). Ciascuna reazione di formazione va inoltre moltiplicata per un opportuno fattore, in modo che i coefficienti stechiometrici che si ottengono per la reazione complessiva siano corretti.

  Ad esempio:

$$\begin{array}{lcll}
CaCO_{3(s)} & = & Ca_{(s)} + C_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} & \times 1 \\
Ca_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} & = & CaO_{(s)} & \times 1 \\
C_{(s)} + O_{2(g)} & = & CO_{2(g)} & \times 1 \\
\hline
CaCO_{3(s)} & = & CaO_{(s)} + CO_{2(g)} &
\end{array}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(CaO) + \Delta G^\circ_f(CO_2) - \Delta G^\circ_f(CaCO_3)$$

- Parlando dell'equilibrio chimico, e' stato introdotto il concetto di quoziente di reazione. Dal confronto del quoziente di reazione con la costante di equilibrio si puo' conoscere il verso in cui procede una certa reazione per raggiungere l'equilibrio:
  $Q < K$ la reazione procede verso destra
  $Q = K$ la reazione e' gia' all'equilibrio
  $Q > K$ la reazione procede verso sinistra

- Abbiamo appena visto che la variazione di energia libera di Gibbs ci da' esattamente lo stesso tipo di informazione e quindi il ΔG di una reazione deve essere in relazione con il quoziente di reazione

- In effetti vale:

  $$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

  dove R e' la costante universale dei gas e T la temperatura. ΔG° e' la variazione di energia libera di Gibbs per la reazione quando questa viene fatta avvenire in condizioni standard.

- All'equilibrio, si ha $\Delta G = 0$ e $Q = K$, per cui:

  $$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

  Questa relazione consente di ricavare ΔG° da K o viceversa.

- Sostituendo $-RT \ln K$ a ΔG° nella prima espressione e riarrangiando si ottiene:

  $$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

  Questa relazione mette in risalto l'equivalenza del quoziente di reazione e della variazione di energia libera di Gibbs come criteri di spontaneita' di una reazione.

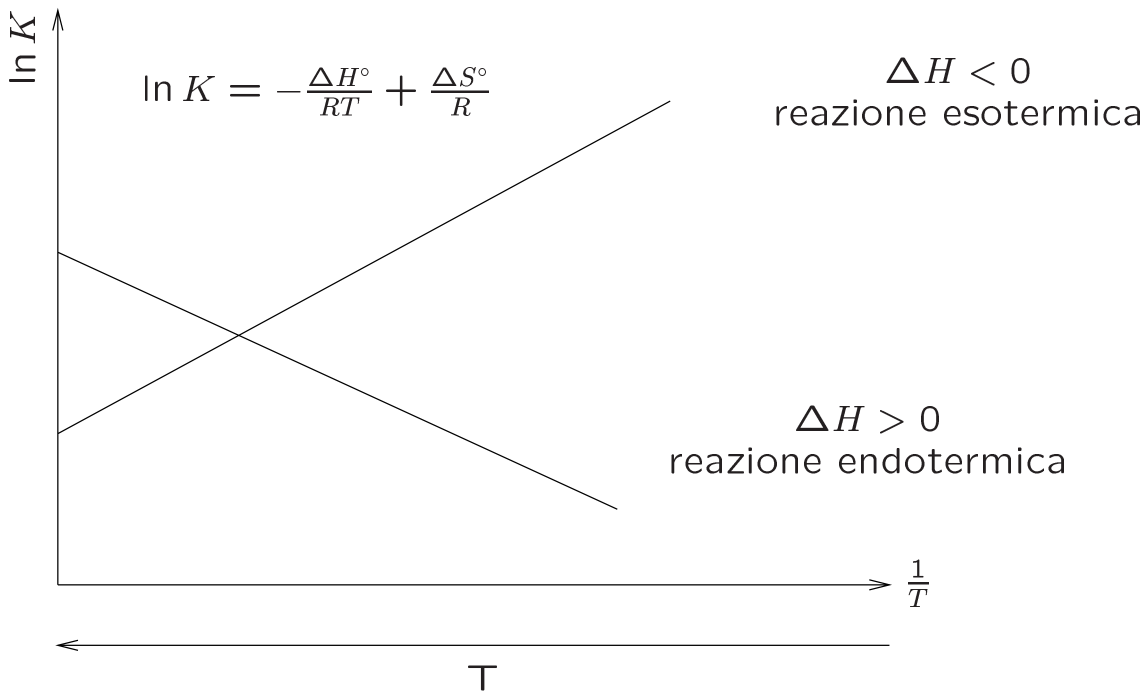
- Se per certe condizioni iniziali si ha $Q < K$, allora il termine logaritmico e' negativo e cosi' pure ΔG: la reazione diretta e' spontanea. Viceversa, se il sistema parte con delle concentrazioni iniziali tali che $Q > K$, allora $\Delta G > 0$: la reazione diretta non e' spontanea e il sistema si evolve nella direzione della reazione inversa. Infine, se $Q = K$, allora $\Delta G = 0$ e' il sistema si trova all'equilibrio.

- Dalla relazione $\Delta G° = -RT \ln K$ si vede che $\Delta G°$ e K sono due informazioni **perfettamente equivalenti** per una certa reazione: entrambe esprimono quantitativamente la tendenza della reazione ad avvenire. Una grande costante di equilibrio significa un grande valore negativo di $\Delta G°$, cioe' una grande tendenza della reazione ad avvenire spontaneamente.

- Siccome $\Delta G°$ dipende dalla temperatura, la relazione fra $\Delta G°$ e K consente di ricavare la dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -RT \ln K \\ \ln K &= -\frac{\Delta G°}{RT} \\ &= -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}\end{aligned}$$

- Come avevamo gia' visto qualitativamente sulla base del principio di Le Chatelier, l'influenza della temperatura sulla costante di equilibrio dipende da $\Delta H°$. Se $\Delta H° > 0$, la pendenza della retta $\ln K$ in funzione di $1/T$ e' negativa, e quindi K aumenta al diminuire di $1/T$, ovvero all'aumentare di T; il viceversa vale se $\Delta H° < 0$. Cio' e' in perfetto accordo con le conclusioni a cui eravamo giunti in precedenza sulla base del principio di Le Chatelier: la costante di equilibrio cresce con la temperatura per reazioni endotermiche, mentre diminuisce al crescere della temperatura per reazioni esotermiche.


$\ln K$
$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$
$\Delta H < 0$
reazione esotermica
$\Delta H > 0$
reazione endotermica
$\frac{1}{T}$
T

- Assumendo che ΔH° e ΔS° non varino molto con la temperatura, si puo' ottenere un'espressione che mette in relazione i valori delle costanti di equilibrio a due temperature diverse T_1 e T_2:

$$\begin{aligned}
\ln K_1 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\
\ln K_2 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\
\hline
\ln \frac{K_1}{K_2} &= \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)
\end{aligned}$$

Elettrochimica.

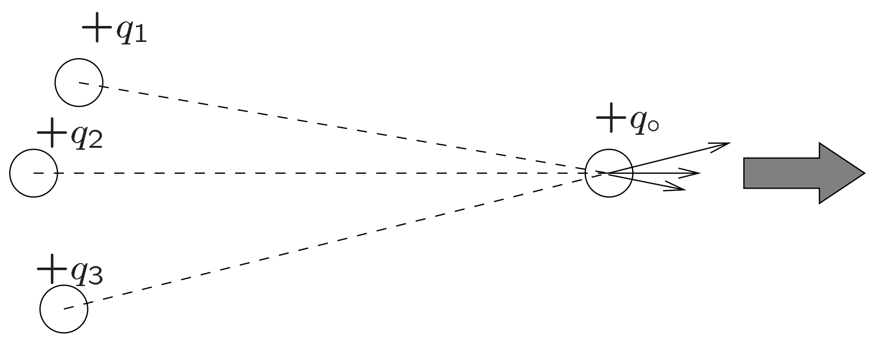
- L'elettrochimica si occupa dei processi chimici che hanno ha che fare con l'elettricita'. Siccome i fenomeni elettrici sono dovuti alle cariche elettriche, l'oggetto principale dell'elettrochimica sono gli ioni, gli elettroni e le reazioni redox.

- Il potenziale elettrico.
Definiamo "carica di prova" una particella di massa trascurabile dotata di una carica elettrica positiva $q_\circ$. Immaginiamo di spostare la carica di prova da un punto infinitamente lontano ad un certo punto dello spazio. Siccome la massa della carica di prova e' trascurabile, il lavoro compiuto in questo spostamento e' nullo.

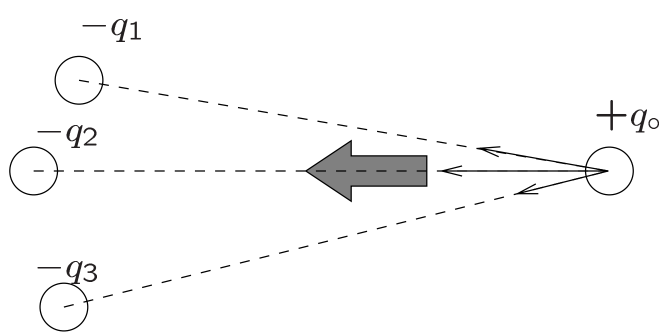
- Se pero' nelle vicinanze del punto in cui viene portata la carica di prova si trovano altre cariche elettriche, il lavoro da compiere non e' piu' nullo, perche' si deve interagire con le forze Coulombiane di attrazione o repulsione che si esercitano fra le cariche elettriche presenti e la carica di prova. Ricordiamo che la forza di Coulomb che si esercita fra una carica q e la carica di prova e' data (in modulo) da:
$$F \propto \frac{|q \times q_\circ|}{r^2}$$

- Le cariche elettriche hanno prodotto una perturbazione nello spazio circostante: in seguito a tale perturbazione e' necessario compiere del lavoro per trasportare la carica di prova dall'infinito ad un certo punto. Diciamo allora che la distribuzione di cariche elettriche ha generato un **potenziale elettrico** in ogni punto dello spazio circostante: il potenziale elettrico in un punto e' dato dal lavoro per unita' di carica che si deve compiere per portare la carica di prova dall'infinito al punto in questione:
$$V = \frac{w}{q_\circ}$$

- L' unita' di misura del potenziale elettrico e' il Volt V: $1\,V = 1\,J/C$.



$+q_1$
$+q_2$
$+q_3$
$+q_\circ$



$-q_1$
$-q_2$
$-q_3$
$+q_\circ$

- Per quello che diremo in seguito, e' importante costruirsi un concetto "operativo" del potenziale elettrico ed essere in grado di sapere subito e con certezza come le cariche elettriche reagiscono alla presenza di un potenziale o di una differenza di potenziale.

- Una distribuzione di cariche positive genera un potenziale positivo, perche' e' necessario "spingere" la carica di prova per portarla dall'infinito ad un certo punto e si compie cosi' un lavoro positivo; una distribuzione di cariche negative genera un potenziale negativo, perche' e' necessario "frenare" la carica di prova lungo il percorso dall'infinito ad un certo punto e il lavoro compiuto risulta dunque negativo (forza e spostamento hanno direzioni opposte).

- Siccome la carica di prova e' sempre positiva per definizione, un punto a potenziale positivo e' sempre associato con una forza repulsiva che deve essere vinta per portarvi la carica di prova; viceversa, un punto a potenziale negativo e' sempre associato ad una forza attrattiva che tende a "risucchiare" la carica di prova. Chiaramente, se invece della carica di prova consideriamo una carica negativa, il discorso e' esattamente rovesciato: un punto a potenziale positivo tende ad attrarre la carica negativa, mentre un punto a potenziale negativo tende a respingerla.

- Se fra due punti esiste una **differenza di potenziale**, una carica positiva tendera' a muoversi dal punto a potenziale maggiore a quello a potenziale minore: essa viene infatti respinta maggiormente quando si trova nel punto a potenziale maggiore. Chiaramente, e' vero il contrario per una carica negativa: essa verra' attratta maggiormente dal punto a potenziale maggiore.

- Da quanto sopra segue che, in presenza di una differenza di potenziale, **le cariche positive si muovono nel verso in cui il potenziale diminuisce, mentre le cariche negative si muovono in direzione opposta**.

- Un altro utile modo di vedere le differenze di potenziale e' quello di associare al punto con potenziale maggiore delle cariche positive e al punto a potenziale minore delle cariche negative: in tal modo il verso in cui si muovono delle cariche elettriche sotto l'effetto della differenza di potenziale si ricava immediatamente sulla base del fatto che cariche dello stesso segno si respingono e cariche di segno opposto si attraggono.

- Il potenziale elettrico per una carica positiva e' analogo al potenziale gravitazionale per un corpo sulla terra. I corpi sulla terra tendono a muoversi nel verso in cui il potenziale gravitazionale e' minore: questo e' il motivo per cui i fiumi scorrono da monte a valle e gli oggetti sospesi lasciati a se' stessi cadono. Diversamente da quanto avviene per i corpi sulla terra, le interazioni di natura elettrica dipendono dal segno della carica e cio' fa si' che il comportamento delle cariche negative sia opposto a quello delle cariche positive: e' come se sulla terra potessero esistere dei fiumi "negativi" che scorrono dal mare ai monti!

- Elettrodi.
  Per i nostri scopi, possiamo definire **elettrodo** o **sistema elettrodico** o **semicella** un sistema costituito da un metallo immerso in una soluzione. Un filo di Ag immerso in una soluzione di $AgNO_3$, una piastrina di Cu immersa in una soluzione di $CuSO_4$, un filo di Zn immerso in una soluzione di $ZnCl_2$, un filo di Pt immerso in una soluzione contenente $FeCl_2$ e $FeCl_3$ sono esempi di sistemi elettrodici.

- Definiamo inoltre **interfaccia elettrodica** la superficie di contatto fra metallo e soluzione nel sistema elettrodico. In altre parole, l'interfaccia elettrodica e' il confine che bisogna attraversare per passare dalla soluzione nel metallo e viceversa.

- **In un sistema elettrodico in condizioni di equilibrio esiste una differenza di potenziale fra il metallo e la soluzione**. All'interno della fase metallica il potenziale elettrico e' costante (si dice che la fase metallica e' **equipotenziale**) e cosi' pure nella fase liquida (la soluzione): tuttavia, in condizioni di equilibrio, i due valori di potenziale sono in generale diversi.

- La differenza di potenziale fra metallo e soluzione che si instaura in un sistema elettrodico all'equilibrio si chiama **potenziale elettrodico** e viene generalmente indicata con il simbolo E. Tale differenza di potenziale e' definita come:

  $$E = E_M - E_S$$

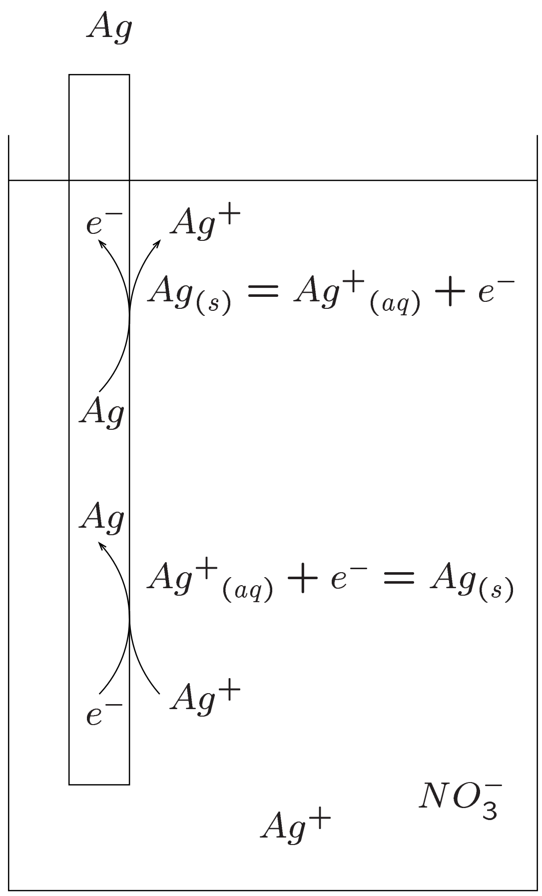
  dove E_M e' il potenziale elettrico della fase metallica ed E_S quello della soluzione.

- NOTA: nonostante il suo nome e il suo simbolo, il potenziale elettrodico e' una <u>differenza</u> fra due potenziali elettrici: quello (costante) della fase metallica **meno** quello (anch'esso costante) della fase liquida.

- Per comprendere come si originano i potenziali elettrodici, consideriamo un sistema elettrodico costituito da un filo di Ag immerso in una soluzione di $AgNO_3$.

- $AgNO_3$ e' un elettrolita forte molto solubile, per cui la soluzione contiene quantita' stechiometriche di ioni Ag^+ e ioni NO_3^-.

- All'atto dell'immersione del filo metallico nella soluzione, iniziano ad avvenire due processi, uno l'inverso dell'altro:
  - ioni Ag^+ abbandonano il filo metallico e vanno in soluzione:
  $$Ag_{(s)} = Ag^+{}_{(aq)} + e^-$$
  Per ogni ione argento che va in soluzione, un elettrone viene lasciato sul filo metallico: questo processo tende quindi ad accumulare carica negativa nel filo e carica positiva nella soluzione. Per quanto detto sul potenziale elettrico, dovrebbe essere chiaro che questo processo tende a creare un potenziale elettrodico $(E_M - E_S)$ negativo.
  - ioni Ag^+ dalla soluzione si depositano sul filo metallico secondo:
  $$Ag^+{}_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$$
  Il passaggio di ioni Ag^+ dalla soluzione nel filo provoca un caricamento positivo del filo e un caricamento negativo della soluzione (dove rimangono ioni NO_3^- in eccesso). Quindi, questo processo tende a creare un potenziale elettrodico $(E_M - E_S)$ positivo.


Ag
e^-
Ag^+
$Ag_{(s)} = Ag^+{}_{(aq)} + e^-$
Ag
Ag
$Ag^+{}_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$
e^-
Ag^+
NO_3^-
Ag^+

- Vale la pena di osservare a questo punto che i due processi che stiamo considerando sono uno l'inverso dell'altro e rappresentano quella che e' stata definita in precedenza una **semireazione**. Nel caso specifico, la semireazione riguarda la coppia redox Ag^+/Ag:
$$Ag^+{}_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$$
Ag^+ e' la forma ossidata e Ag e' la forma ridotta della coppia redox.

- Come avevamo preannunciato, le semireazioni non sono solo un modo per bilanciare le reazioni redox, ma possono fisicamente avvenire.

- In un sistema elettrodico, dunque, si puo' individuare una coppia redox che reagisce secondo la pertinente semireazione. Questa avviene sia nel verso della riduzione che in quello dell'ossidazione.

- Piu' sopra si e' visto che la semireazione di **riduzione** tende a caricare **positivamente** il metallo rispetto alla soluzione mentre la semireazione di **ossidazione** tende a caricare **negativamente** il metallo rispetto alla soluzione.

- Come in qualsiasi altro tipo di reazione chimica, anche in questo caso il sistema raggiunge uno stato di equilibrio dinamico, determinato dall'uguaglianza della velocita' del processo di riduzione e di quello inverso di ossidazione.

- La differenza di potenziale fra metallo e soluzione (cioe' il potenziale elettrodico) che si ottiene all'equilibrio dipende da quanto l'equilibrio e' spostato a destra o a sinistra.

- Se la riduzione ha maggior tendenza ad avvenire dell'ossidazione, il potenziale elettrodico all'equilibrio sara' positivo e il suo valore sara' tanto maggiore quanto maggiore e' la tendenza ad avvenire della riduzione rispetto all'ossidazione.

- Viceversa, se la reazione di ossidazione avviene di preferenza rispetto a quella di riduzione, si avra' un potenziale elettrodico di equilibrio negativo; tanto piu' negativo quanto piu' l'ossidazione e' favorita rispetto alla riduzione.

- Da quanto detto risulta che **il valore algebrico del potenziale elettrodico e' una misura della tendenza di una semireazione a procedere nel verso della riduzione**.

- Se una coppia redox determina un potenziale elettrodico molto grande (positivo), significa che la forma ossidata della coppia redox ha grande tendenza a ridursi e trasformarsi nella forma ridotta.

- Viceversa, se una coppia redox ha un potenziale elettrodico algebricamente molto piccolo (cioe' grande in valore assoluto, ma con segno negativo), significa che la forma ossidata ha scarsissima tendenza a ridursi, ovvero che la forma ridotta ha grandissima tendenza ad ossidarsi.

- Nell'esempio che abbiamo considerato il metallo partecipa attivamente al processo redox. Tuttavia, in altri sistemi elettrodici, la funzione del metallo e' solo quella di acquistare/cedere elettroni dalle/alle specie in soluzione. Un esempio di questo tipo e' un filo di Pt immerso in una soluzione contenente ioni Fe^{2+} e Fe^{3+}.

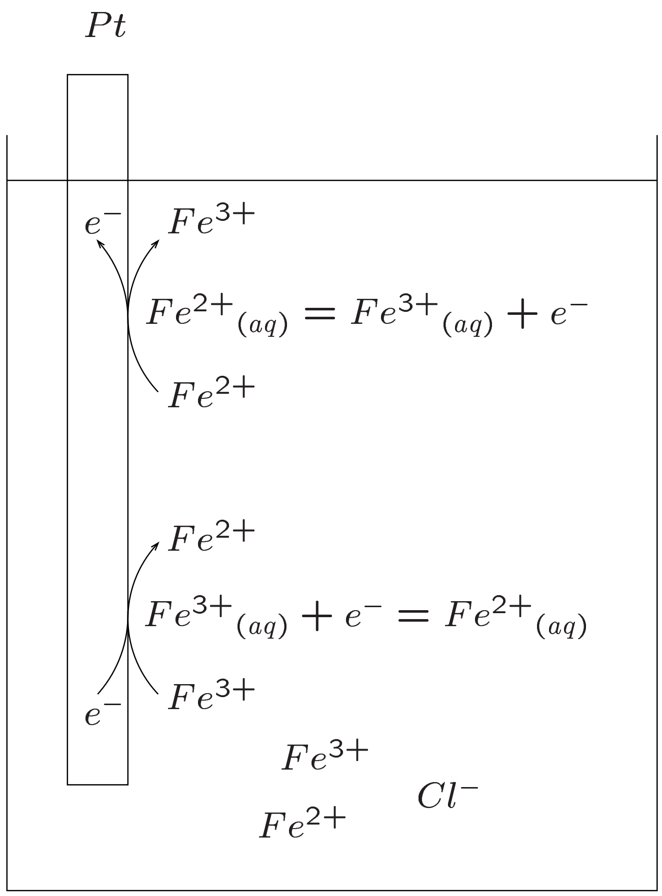
- Come nel caso precedente, anche in questo caso le due forme della coppia redox Fe^{3+}/Fe^{2+} si interconvertono con la semireazione:

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$$

  Gli elettroni coinvolti vengono dal filo di Pt mentre entrambe le forme della coppia redox si trovano in soluzione.

- In modo identico a quanto visto nell'esempio del filo di argento, la riduzione del Fe^{3+} sottrae elettroni dal metallo e tende a creare un potenziale elettrodico positivo, mentre l'ossidazione del Fe^{2+} accumula elettroni sul metallo e tende a creare un potenziale elettrodico negativo.

- Il potenziale elettrodico di equilibrio sara' determinato da quanto la semireazione e' spostata a favore della forma ridotta (Fe^{2+}) o ossidata (Fe^{3+}).



Pt
e^-
Fe^{3+}
$Fe^{2+}{}_{(aq)} = Fe^{3+}{}_{(aq)} + e^-$
Fe^{2+}
Fe^{2+}
$Fe^{3+}{}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}{}_{(aq)}$
Fe^{3+}
e^-
Fe^{3+}
Cl^-
Fe^{2+}

- Come abbiamo detto, il potenziale elettrodico e' il risultato dell'equilibrio della semireazione che caratterizza il sistema elettrodico. Esso deve essere quindi legato in qualche modo alle concentrazioni di equilibrio delle specie che prendono parte alla semireazione elettrodica.

- L'**equazione di Nernst** esprime la relazione che lega il potenziale elettrodico alle concentrazioni delle specie che partecipano alla semireazione elettrodica in condizioni di equilibrio. La sua forma generale e' la seguente:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

  R e' la costante universale dei gas, T e' la temperatura assoluta, n e' il numero di elettroni scambiati nella semireazione elettrodica ed F e' una costante detta costante di Faraday. F e' la carica in Coulomb posseduta da una mole di elettroni. Il suo valore e' 96486.7 C/mol. Le due concentrazioni che compaiono nel termine logaritmico sono una notazione di comodo: $[Ox]$ sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ossidata**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico; analogamente, $[Red]$ sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ridotta**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Come gia' visto nel caso delle costanti di equilibrio, per le specie in fase gassosa si usa la pressione parziale; inoltre, la concentrazione dei solidi e del solvente non compare nell'espressione.

- Esempi.

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+} \qquad E = E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$Ag^{+} + e^- = Ag \qquad E = E^\circ_{Ag^{+}/Ag} + \frac{RT}{F}\ln[Ag^{+}]$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

- Il termine E° che compare nell'equazione di Nernst si chiama **potenziale standard** ed e' una caratteristica della coppia redox. Dall'equazione di Nernst si deduce che $E = E^\circ$ quando tutte le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione sono unitarie (in tal caso, infatti, il termine logaritmico e' nullo). Quindi si puo' dire che E° e' il potenziale di un sistema elettrodico in cui le concentrazioni di tutte le specie coinvolte nella semireazione elettrodica sono unitarie.

- Per quanto detto in generale in precedenza, **il potenziale standard esprime numericamente la tendenza di una certa semireazione a procedere nel verso della riduzione quando le concentrazioni di tutti i partecipanti sono unitarie**. Per questo motivo, il potenziale standard viene spesso detto **potenziale standard di riduzione**. L'aggettivo "standard" significa che le concentrazioni di tutte le specie partecipanti alla semireazione sono unitarie.

- La misura di un singolo potenziale elettrodico non e' possibile. Per convincersene in modo qualitativo, immaginiamo di voler misurare il potenziale elettrodico di una semicella Ag^+/Ag con un voltmetro.

- Un voltmetro e' uno strumento per la misura di differenze di potenziale: e' costituito da due puntali metallici contrassegnati generalmente con i simboli $\oplus$ e $\ominus$, collegati allo strumento vero e proprio con dei fili conduttori. Ponendo in contatto i puntali con due punti di un circuito elettrico, lo strumento fornisce la differenza di potenziale fra i due punti. Tale differenza e' letta dallo strumento come:

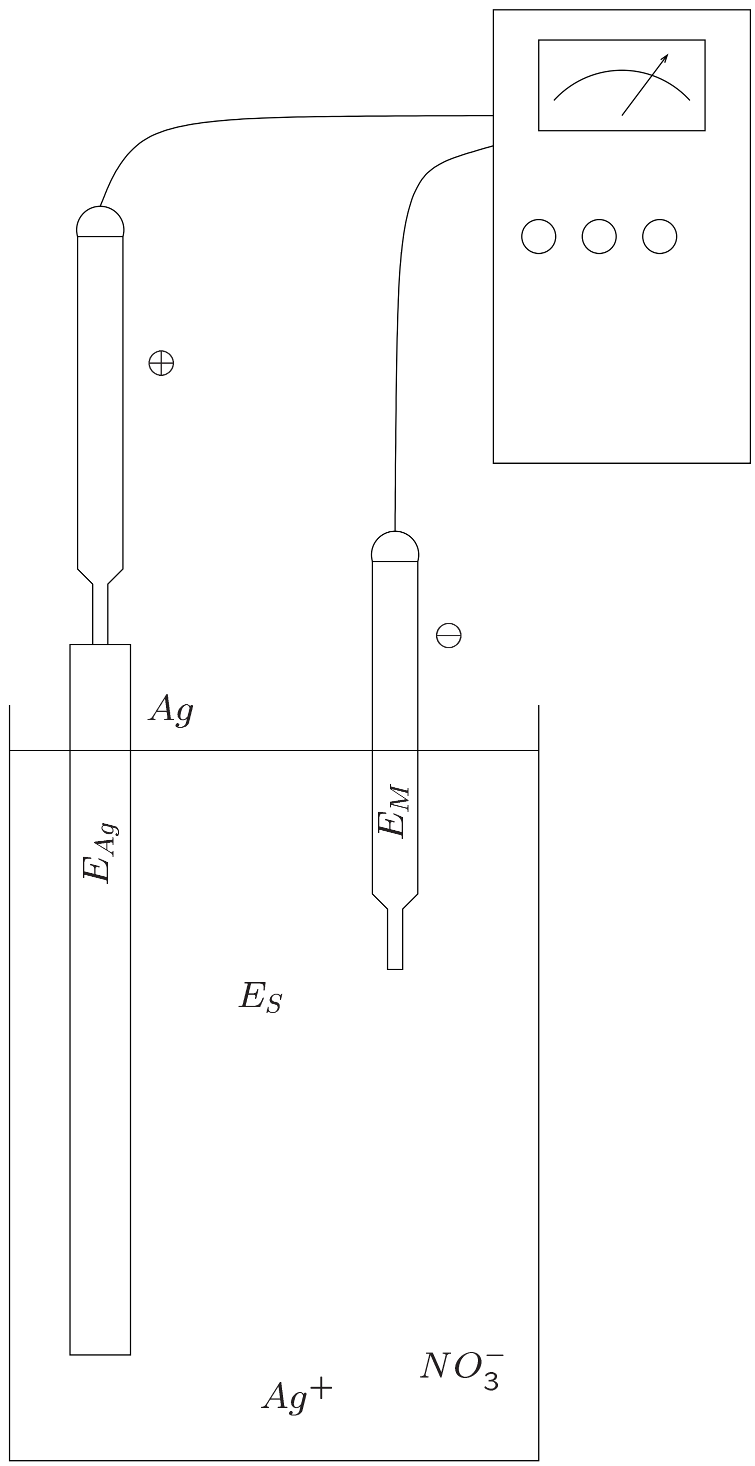
  $ddp =$ (potenziale del puntale $\oplus$)$-$(potenziale del puntale $\ominus$)

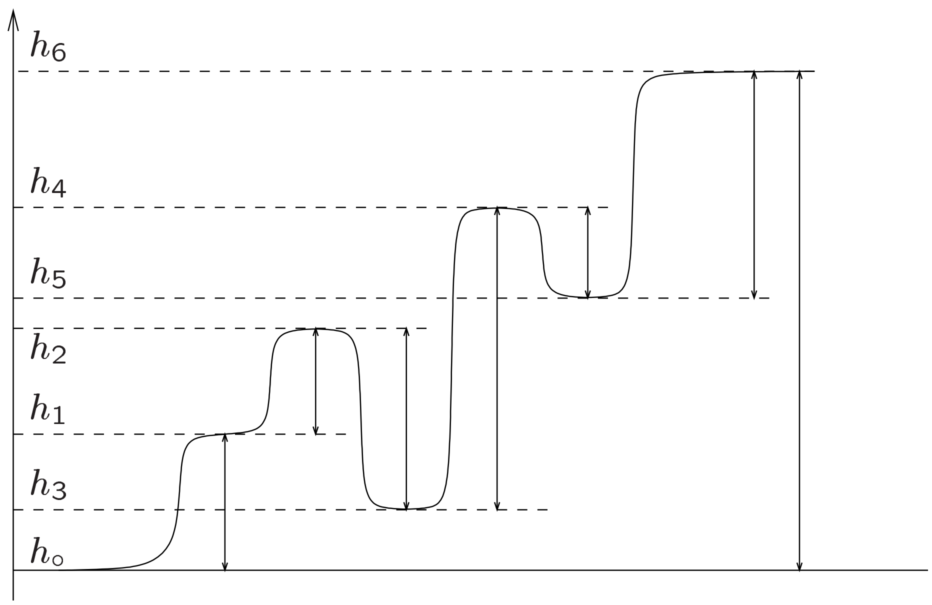
  Quindi, scambiando i due puntali, si ottiene lo stesso valore della differenza di potenziale, ma cambiato di segno.

- Per misurare il potenziale elettrodico della semicella Ag^+/Ag, si dovrebbe porre in contatto il puntale $\oplus$ del voltmetro con il filo di Ag e il puntale $\ominus$ **con la soluzione**.

- Ma, quando si immerge il puntale $\ominus$ del voltmetro nella soluzione, si realizza inevitabilmente una seconda semicella, in cui la parte metallica e' il puntale del voltmetro e la soluzione e' la stessa della semicella Ag^+/Ag.

- Ne segue che il voltmetro non misurera' il potenziale elettrodico della semicella Ag^+/Ag, ma quello della **cella elettrochimica** costituita dall'accoppiamento della **semicella** Ag^+/Ag con la **semicella** ottenuta all'atto dell'immersione del puntale $\ominus$ del voltmetro nella soluzione.


⊕
⊖
Ag
E_{Ag}
E_M
E_S
Ag^+
NO_3^-



$$\begin{aligned} h_6 - h_\circ \quad = \quad & (h_1 - h_\circ) + (h_2 - h_1) + (h_3 - h_2) + \\ & (h_4 - h_3) + (h_5 - h_4) + (h_6 - h_5) \end{aligned}$$

- La differenza di potenziale fra due punti di un qualsiasi circuito elettrico e' sempre esprimibile come somma algebrica delle differenze di potenziale parziali incontrate lungo il percorso fra i due punti in questione. In questo concetto, non c'e' nulla di diverso rispetto al dislivello totale di una montagna, che puo' essere espresso come somma algebrica di tutti i dislivelli parziali che si incontrano lungo il percorso.

- Applichiamo questo procedimento per comprendere il significato della misura effettuata dal voltmetro nell'esempio che stiamo trattando. Se indichiamo con E_{Ag} il potenziale elettrico del filo di Ag, con E_S quello della soluzione e con E_M il potenziale elettrico del puntale $\ominus$ del voltmetro, allora possiamo scomporre la differenza di potenziale totale misurata come segue:

$$\begin{aligned} ddp &= E_{\oplus} - E_{\ominus} \\ &= E_{Ag} - E_M \\ &= \Big(E_{Ag} - E_S\Big) + (E_S - E_M) \\ &= \Big(E_{Ag} - E_S\Big) - (E_M - E_S) \end{aligned}$$

- Alla luce della definizione che abbiamo dato di potenziale elettrodico, si vede che il nostro tentativo di misurare un singolo potenziale elettrodico produce in realta' la misura della differenza fra **due** potenziali elettrodici: quello della semicella Ag^+/Ag, $(E_{Ag} - E_S)$, meno quello della semicella che si e' venuta a creare all'atto dell'immersione del puntale $\ominus$ nella soluzione, $(E_M - E_S)$.

- Da quanto visto dovrebbe essere chiaro che solo la differenza fra due potenziali elettrodici puo' essere misurata, mentre il valore assoluto di un singolo potenziale elettrodico e' sperimentalmente inaccessibile.

- Siccome cio' che interessa e' quasi invariabilmente la differenza fra due potenziali elettrodici, si e' convenuto di assegnare arbitrariamente il valore nullo al potenziale elettrodico di una particolare semicella, determinando tutti gli altri potenziali elettrodici rispetto a tale sistema elettrodico di riferimento.

- La semicella di riferimento e' il cosiddetto **elettrodo standard ad idrogeno**. Esso si basa sulla coppia redox H^+/H_2, che reagisce secondo la seguente semireazione:

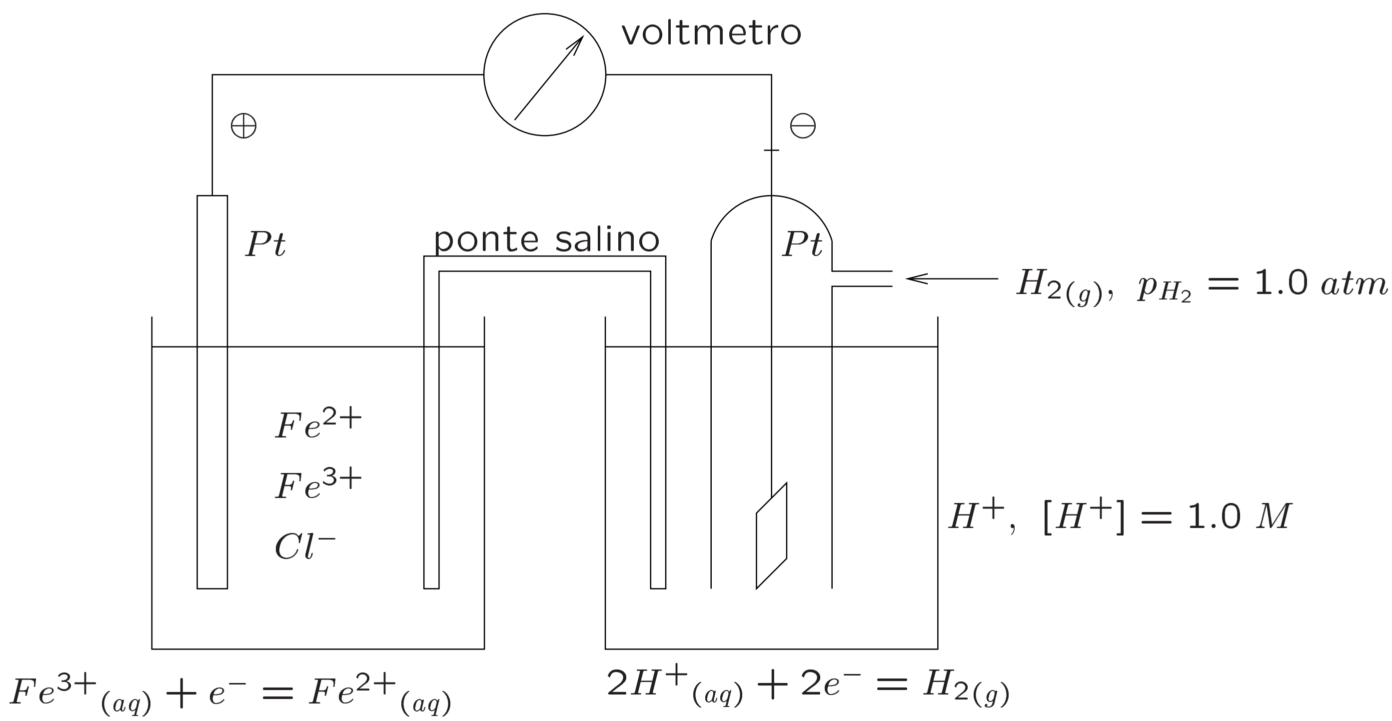
  $$2H^+{}_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$$

  L'aggettivo "standard" significa che la concentrazione degli ioni H^+ e' 1 M e che la pressione parziale di H_2 e' pari a 1 atm.

- Dal punto di vista pratico, una semicella standard ad idrogeno e' costituita da una soluzione a $pH = 0$ in cui e' immerso un filo di Pt; quest'ultimo e' contenuto in una campana di vetro all'interno della quale viene mantenuta una pressione parziale di H_2 di 1 atm. Il filo di Pt ha il compito di cedere o acquistare gli elettroni implicati nella semireazione su cui si basa la semicella:

  $$2H^+{}_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$$

- Come detto prima, per convenzione il potenziale elettrodico della semicella standard ad idrogeno viene assunto pari a 0 V a qualsiasi temperatura.


voltmetro
⊕
⊖
Pt
ponte salino
Pt
$H_{2(g)},\ p_{H_2} = 1.0\ atm$
Fe^{2+}
Fe^{3+}
Cl^-
$H^+,\ [H^+] = 1.0\ M$
$Fe^{3+}{}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}{}_{(aq)}$
$2H^+{}_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$

- Il potenziale standard di una semicella contenente la generica coppia redox Ox/Red **relativo** all'elettrodo standard ad idrogeno viene determinato accoppiando la semicella in questione alla semicella standard ad idrogeno e misurando la differenza di potenziale fra il metallo della semicella in questione e il filo di Pt della semicella standard ad idrogeno.

- Per quanto visto prima, la differenza di potenziale misurata e' data da:

$$\begin{aligned} ddp &= E^{\circ}_{Ox/Red} - E^{\circ}_{H^+/H_2} \\ &= E^{\circ}_{Ox/Red} \end{aligned}$$

  essendo $E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0\ V$ in base alla convenzione stabilita.

- Naturalmente, affinche' la misura fornisca $E^{\circ}_{Ox/Red}$, bisogna che la semicella oggetto della misura sia realizzata in condizioni standard, cioe' con concentrazioni unitarie di tutte le specie partecipanti alla semireazione.

- L'accoppiamento della semicella di cui si vuole misurare il potenziale elettrodico standard con la semicella standard ad idrogeno viene effettuato tramite un cosiddetto **ponte salino**, cioe' un tubo ad "U" contenente una soluzione elettrolitica molto concentrata e trattenuta da due tamponi di materiale finemente poroso. Il ponte salino viene sistemato capovolto con le due estremita' ciascuna immersa in una delle due soluzioni delle semicelle da accoppiare. In tal modo, le due soluzioni sono in contatto elettrico senza pero' che ci sia un loro mescolamento diretto.

- Con la procedura illustrata si puo' determinare il potenziale standard relativo all'elettrodo standard ad idrogeno per qualsiasi semicella. I potenziali standard per moltissime semicelle sono tabulati. Nelle tabelle, ad ogni coppia redox e' associato il corrispondente valore del potenziale standard.

- Naturalmente, il potenziale di una data semicella in condizioni non standard si ottiene dall'equazione di Nernst, noto il potenziale standard, la temperatura e le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione.

- Abbiamo visto che il potenziale elettrodico di una coppia redox indica la tendenza della corrispondente semireazione a procedere nel verso della riduzione. Cio' equivale a dire che il potenziale elettrodico e' una misura di quanto la forma ossidata della coppia redox tende a ridursi.

- Questa informazione puo' essere utilizzata per prevedere il verso delle reazioni redox. Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51\ V$$

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0.800\ V$$

  Cio' significa che lo ione MnO_4^- tende a ridursi a ione Mn^{2+} piu' di quanto lo ione Ag^+ tende a ridursi ad Ag. Da cio' segue che in una soluzione che contiene Ag metallico e concentrazioni unitarie di ioni MnO_4^-, H^+, Mn^{2+} e Ag^+, gli ioni MnO_4^- tenderanno a ridursi a spese dell'argento metallico che si ossidera' a ione Ag^+.

- In tale soluzione si avra' dunque la reazione redox data dalla somma della semireazione relativa alla coppia MnO_4^-/Mn^{2+} scritta come <u>riduzione</u> e della semireazione relativa alla coppia Ag^+/Ag scritta come <u>ossidazione</u>:

$$\begin{array}{rccccr} \text{RED:} & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- & = & Mn^{2+} + 4H_2O & \\ \text{OX:} & Ag & = & Ag^+ + e^- & \times 5 \\ \hline & MnO_4^- + 8H^+ + 5Ag & = & Mn^{2+} + 4H_2O + 5Ag^+ & \end{array}$$

- In generale, come gia' detto parlando delle reazioni redox, date due coppie redox, si puo' scrivere una reazione redox completa. Il verso in cui tale reazione procede spontaneamente si desume dai potenziali elettrodici relativi alle due coppie redox implicate: **la forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore ossidera' la forma ridotta della coppia redox a potenziale minore**.

- Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\ V$$
$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \qquad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$$

  Da cio' si desume che una sbarretta di Zn (forma ridotta della coppia redox a potenziale minore) verra' attaccata da una soluzione contenente ioni Cu^{2+} (forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore) secondo:

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

  Viceversa, una sbarretta di Cu e' stabile in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} in concentrazione 1 M.

- Si e' gia' visto in precedenza che un criterio di spontaneita' per una reazione qualsiasi in condizioni di temperatura e pressione costanti e' basato sulla variazione di energia libera associata al processo. Ci si aspetta dunque che per una reazione redox esista una relazione fra la variazione di energia libera e i potenziali elettrodici delle due coppie redox che vi prendono parte.

- Per la generica reazione redox coinvolgente le coppie redox Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2:

  $$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$$

  la variazione di energia libera di Gibbs e' legata ai potenziali elettrodici delle due coppie secondo:

  $$\Delta G = -nF\,(E_1 - E_2)$$

  dove n e' il numero di elettroni scambiati nella reazione, F e' la costante di Faraday introdotta in precedenza, E_1 e' il potenziale elettrodico della coppia numero 1 ed E_2 quello della coppia numero 2.

- Da notare: nella relazione su scritta, la differenza fra i potenziali elettrodici va presa come mostrato, cioe' **(potenziale elettrodico della coppia che si riduce) <u>meno</u> (potenziale elettrodico della coppia che si ossida)**, e non viceversa.

- Questa relazione mostra quantitativamente che la differenza fra i potenziali elettrodici delle due coppie redox che reagiscono e' un criterio di spontaneita' del tutto equivalente a quello basato sulla variazione di energia libera di Gibbs.

- Abbiamo gia' visto che se $E_1 > E_2$ allora Ox_1 tendera' ad ossidare spontaneamente Red_2: la relazione su scritta mostra che in questo caso si ha $\Delta G < 0$, come ci si aspetta per una reazione spontanea.

- Viceversa, se $E_1 < E_2$, allora l'ossidazione di Red_2 da parte di Ox_1 non e' spontanea: in questo caso, la relazione mostra che si ha $\Delta G > 0$, in accordo con la previsione basata sui potenziali elettrodici.

- Infine, se $E_1 = E_2$, nessuna delle due coppie ha maggior tendenza a ridursi dell'altra. Correttamente, in questo caso si ha $\Delta G = 0$, cioe' la reazione si trova in condizioni di equilibrio.

- Se una reazione redox avviene in condizioni standard, allora i potenziali elettrodici avranno i valori standard e la variazione di energia libera di Gibbs sara' pure quella standard:

  $$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

  (di nuovo: ΔE° e' la differenza fra il potenziale standard della coppia che si riduce e quello della coppia che si ossida, e non viceversa)
  Ricordando che per una reazione chimica qualunque vale $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, si ha:

  $$RT \ln K \quad = \quad nF\Delta E^\circ$$

  Questa relazione lega la costante di equilibrio della reazione redox globale alla differenza dei potenziali standard delle due coppie coinvolte.

- Esempio.
  Dalla tabella dei potenziali standard di riduzione si ha:

$$
\begin{array}{ll}
Cu^{2+} + 2e^- = Cu & E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\ V \\
Zn^{2+} + 2e^- = Zn & E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V
\end{array}
$$

  Cio' significa innanzitutto che, in condizioni standard, il Cu^{2+} ossida lo zinco metallico (e non viceversa) secondo:

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

  In accordo con quanto si puo' prevedere dai potenziali standard, inoltre, la variazione di energia libera di Gibbs molare standard per la reazione cosi' scritta e':

$$
\begin{aligned}
\Delta G^\circ &= -nF\Delta E^\circ \\
&= -nF\left(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}\right) \\
&= -2 \times 96486.7\,(0.34 - (-0.76)) \\
&= -212270.74\ J/mol
\end{aligned}
$$

  che e' un valore negativo, come deve essere per un processo termodinamicamente favorito. Infine, per quanto appena visto, la costante di equilibrio per la reazione vale:

$$
\begin{aligned}
\ln K &= \frac{nF}{RT}\Delta E^\circ \\
K &= \exp\frac{nF}{RT}\Delta E^\circ \\
&= \exp\left(\frac{2 \times 96486.7}{8.314 \times 298}(0.34 - (-0.76))\right) \\
&= 1.62 \times 10^{37}
\end{aligned}
$$

Pile.

- Una **pila** e' una cella elettrochimica in cui l'energia prodotta da una reazione chimica viene resa disponibile sotto forma di corrente elettrica. La corrente elettrica, a sua volta, puo' poi essere utilizzata per produrre vari tipi di lavoro.

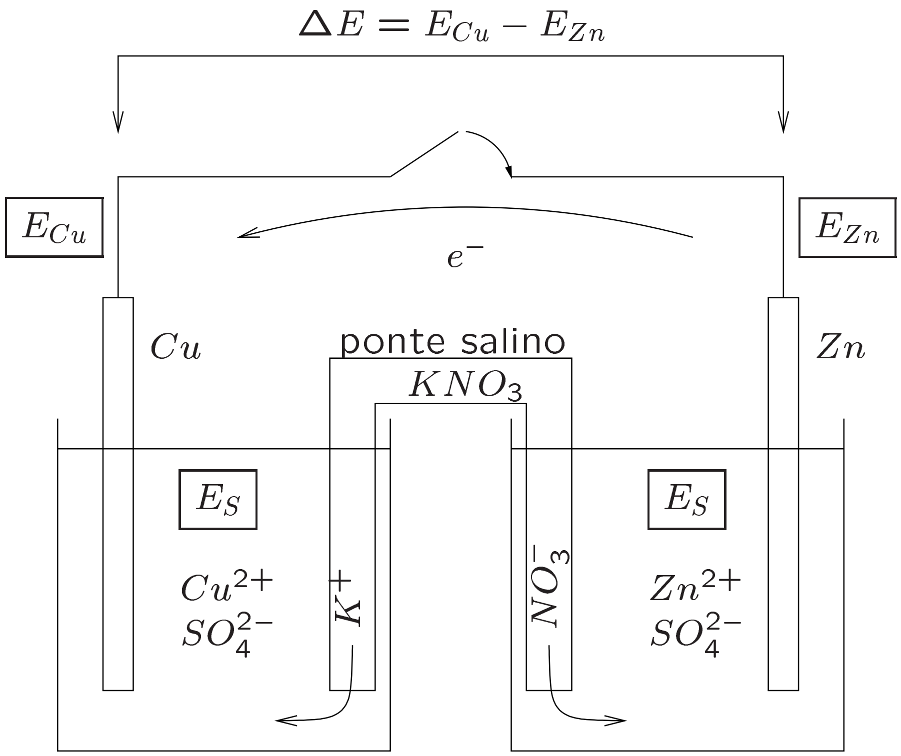
- Per comprendere il funzionamento di una pila, consideriamo una cella elettrochimica costituita da due semicelle accoppiate tramite un ponte salino. Una semicella contiene una sbarretta di rame immersa in una soluzione contenente ioni Cu^{2+}, l'altra semicella contiene una sbarretta di zinco immersa in una soluzione di ioni Zn^{2+}.

- Nella semicella Cu^{2+}/Cu avviene la semireazione:
$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$
mentre nella semicella Zn^{2+}/Zn si ha:
$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

- Il potenziale elettrodico di equilibrio delle due semicelle e' dato dalla equazione di Nernst:
$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu} &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] \\ E_{Zn^{2+}/Zn} &= E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] \end{aligned}$$

- Cosa accade se connettiamo le due sbarrette metalliche con un filo conduttore? Per rispondere a questa domanda dobbiamo valutare la differenza di potenziale esistente fra le due sbarrette metalliche. Cioe', indicando con E_{Cu} il potenziale elettrico della sbarretta di Cu e con E_{Zn} quello della sbarretta di Zn, dobbiamo valutare la differenza di potenziale: $\Delta E = E_{Cu} - E_{Zn}$.

- La presenza del ponte salino, oltre che realizzare il contatto elettrico fra le due soluzioni evitando il loro mescolamento diretto, assicura che il potenziale elettrico delle due soluzioni sia praticamente lo stesso.



$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] \qquad E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}]$$

- Questo consente di esprimere la differenza di potenziale elettrico fra le due sbarrette metalliche in funzione dei potenziali elettrodici, in modo identico a quanto visto parlando del tentativo di misurare un singolo potenziale elettrodico con un voltmetro. Infatti, indicando con E_S il potenziale comune delle due soluzioni:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{Cu} - E_{Zn} \\ &= E_{Cu} - E_S - E_{Zn} + E_S \\ &= (E_{Cu} - E_S) - (E_{Zn} - E_S) \\ &= E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= \left(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F}\ln[Cu^{2+}]\right) - \left(E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln[Zn^{2+}]\right)\end{aligned}$$

- Si vede che la differenza di potenziale elettrico fra le due sbarrette metalliche, che viene detta **tensione di cella** o **forza elettromotrice**, e' data dalla differenza fra i potenziali elettrodici delle due semicelle che costituiscono la cella elettrochimica.

- I potenziali elettrodici sono dati dall'equazione di Nernst e il loro valore dipende dalla concentrazione ionica. Tanto per fissare le idee, supponiamo che le due concentrazioni ioniche siano uguali. In tal modo, essendo $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\ V > E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$, si ha $E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{Zn^{2+}/Zn}$ e quindi $\Delta E > 0$.

- Cio' significa che il potenziale elettrico della sbarretta di rame e' maggiore del potenziale elettrico della sbarretta di zinco.

- Possiamo ora sapere cio' che accade se connettiamo le due sbarrette con un filo conduttore. La corrente elettrica e' dovuta a un flusso di elettroni sotto l'effetto di una differenza di potenziale. Nel caso specifico, siccome il potenziale della sbarretta di rame e' maggiore di quello della sbarretta di zinco, nel circuito esterno che connette le due sbarrette **si avra' un flusso di elettroni dalla sbarretta di zinco a quella di rame** (bisogna ricordare che gli elettroni sono carichi negativamente e quindi si muovono nel verso in cui il potenziale aumenta).

- Questo flusso di elettroni, a sua volta, perturba le semireazioni che avvengono nelle due semicelle.

- Nella semicella Cu^{2+}/Cu, si ha un accumulo di elettroni sulla sbarretta metallica. Per il principio di Le Chatelier, cio' provoca uno spostamento della semireazione:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

  nel verso della riduzione.

- Nella semicella Zn^{2+}/Zn si ha una sottrazione di elettroni dalla sbarretta metallica. Per il principio di Le Chatelier, cio' provoca uno spostamento della semireazione:

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

  nel verso dell'ossidazione.

- Il risultato globale delle due semireazioni che avvengono in seguito alla chiusura del circuito esterno e' dunque l'ossidazione dello zinco da parte del rame:

$$\begin{array}{rccc} \text{RED:} & Cu^{2+} + 2e^- & = & Cu \\ \text{OX:} & Zn & = & Zn^{2+} + 2e^- \\ \hline & Cu^{2+} + Zn & = & Cu + Zn^{2+} \end{array}$$

- Questo risultato e' in perfetto accordo con quanto si poteva prevedere sulla base dei potenziali elettrodici: abbiamo infatti visto che in una reazione redox, la coppia con potenziale elettrodico maggiore reagisce nel verso della riduzione a spese della coppia con potenziale elettrodico minore, che reagisce nel verso dell'ossidazione.

- La differenza sostanziale fra la pila che abbiamo descritto e la reazione diretta fra le coppie redox Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn e' che nella pila **le due semireazioni che costituiscono la reazione redox globale vengono fatte avvenire in due contenitori separati**.

- Cio' provoca, come si e' appena visto, un flusso di elettroni (cioe' una corrente elettrica) nel circuito esterno. Tale flusso di elettroni puo' essere sfruttato per produrre lavoro utile (ad esempio, per accendere una lampadina).

- Man mano che la pila funziona, la concentrazione di ioni Cu^{2+} nella semicella Cu^{2+}/Cu diminuisce e la concentrazione di ioni Zn^{2+} nella semicella Zn^{2+}/Zn aumenta. Dalle equazioni di Nernst per le due semicelle si vede che cio' provoca una diminuzione del potenziale elettrodico della semicella Cu^{2+}/Cu e un aumento di quello della semicella Zn^{2+}/Zn. A sua volta, cio' fa si' che la tensione di cella $\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$ diminuisca. Si arriva al punto in cui $\Delta E = 0\,V$: il flusso di elettroni si arresta perche' non c'e' piu' una differenza di potenziale che li faccia muovere e la pila si e' scaricata.

- Dalla relazione che lega la variazione di energia libera di Gibbs della reazione redox globale che avviene nella pila alla differenza dei potenziali elettrodici:

  $$\Delta G = -nF\Delta E$$

  segue che, quando la pila e' scarica, si ha $\Delta G = 0$, cioe' le reazione redox globale ha raggiunto la condizione di equilibrio.

- Da notare: come appena visto, il funzionamento della pila porta ad una diminuzione della concentrazione di ioni Cu^{2+} nella semicella Cu^{2+}/Cu e ad un aumento della concentrazione di ioni Zn^{2+} nella semicella Zn^{2+}/Zn. Cio' porterebbe ad un caricamento positivo della soluzione nella semicella Zn^{2+}/Zn e ad un caricamento negativo della soluzione nella semicella Cu^{2+}/Cu (dove restano ioni negativi in eccesso dal sale di rame utilizzato). Il ponte salino, oltre a provvedere il contatto elettrico fra le due semicelle, assicura anche la neutralizzazione delle cariche in eccesso che si verrebbero ad accumulare nelle due semicelle: infatti ioni negativi migrano dal ponte nella semicella Zn^{2+}/Zn compensando gli ioni Zn^{2+} formati, mentre ioni positivi migrano dal ponte nella semicella Cu^{2+}/Cu e compensano la carica degli ioni negativi in eccesso dovuti alla riduzione degli ioni Cu^{2+}.

- Possiamo generalizzare i concetti esposti per il caso particolare appena visto.

- Una pila e' costituita da due semicelle accoppiate. Ciascuna semicella contiene una coppia redox caratterizzata da un potenziale elettrodico di equilibrio dato dalla equazione di Nernst.

- Fra i metalli delle due semicelle esiste una differenza di potenziale (tensione di cella): tale differenza di potenziale e' data dalla differenza dei potenziali elettrodici.

- Connettendo esternamente i due metalli con un conduttore elettrico si ha un flusso di elettroni (corrente elettrica) diretto dalla semicella a potenziale elettrodico minore a quella a potenziale elettrodico maggiore.

- In seguito alla chiusura del circuito esterno e al conseguente flusso di elettroni, le semireazioni che caratterizzano ciascuna semicella vengono perturbate. In particolare, nella semicella a potenziale elettrodico maggiore la semireazione procede nel verso della riduzione, mentre nella semicella a potenziale elettrodico minore la semireazione procede nel verso della ossidazione.

- Il risultato globale e' la reazione redox in cui la forma ossidata della coppia redox a potenziale elettrodico maggiore ossida la forma ridotta della coppia redox a potenziale elettrodico minore.

- La semicella dove avviene la riduzione viene detta **catodo**, mentre quella dove avviene l'ossidazione viene detta **anodo**.

- Il funzionamento della pila porta ad una diminuzione del potenziale catodico ed ad un aumento del potenziale anodico finche' essi diventano uguali. In queste condizioni il flusso elettronico si arresta, la pila e' scarica e la reazione redox globale e' all'equilibrio.

- Vale la pena di sottolineare che la reazione redox che avviene in una pila potrebbe essere fatta avvenire direttamente in soluzione: in questo caso, pero', gli elettroni verrebbero scambiati direttamente fra specie chimiche e non potrebbero essere fatti circolare in un conduttore elettrico. Far avvenire le due semireazioni **separatamente**, consente di ottenere una corrente elettrica che puo' cosi' essere utilizzata.

- Esempio.
Si dispone di una soluzione contenente $FeCl_2$ 0.15 M e $FeCl_3$ 0.23 M e di una soluzione contenente $SnCl_4$ 0.18 M e $SnCl_2$ 0.25 M. Illustrare la preparazione di una pila basata sulle due coppie redox:

$$\begin{array}{lcll} Fe^{3+} + e^- & = & Fe^{2+} & E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\ V \\ Sn^{4+} + 2e^- & = & Sn^{2+} & E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.154\ V \end{array}$$

a 25 C.
Innanzitutto, tutti i sali considerati sono molto solubili e si dissociano completamente, per cui possiamo dire che le concentrazioni ioniche nelle due soluzioni sono quelle che si possono prevedere sulla base della stechiometria:

$$\begin{array}{ll} [Fe^{3+}] & 0.23\ M \\ [Fe^{2+}] & 0.15\ M \\ [Sn^{4+}] & 0.18\ M \\ [Sn^{2+}] & 0.25\ M \end{array}$$

La pila viene preparata ponendo la soluzione Fe^{3+}/Fe^{2+} in una semicella e la soluzione Sn^{4+}/Sn^{2+} nell'altra. Le due semicelle vengono connesse con un ponte salino.
Siccome i membri di ciascuna coppia redox sono entrambi specie ioniche in soluzione, dovremo porre in ciascuna semicella un metallo la cui unica funzione sia quella di acquistare o cedere elettroni. Un filo di Pt o Au risponde a questa esigenza. Come abbiamo discusso in generale, all'atto dell'immersione del filo di Pt in ciascuna semicella, si stabilisce un potenziale elettrodico dovuto all'equilibrio fra la riduzione e l'ossidazione per ciascuna coppia redox. Tale potenziale elettrodico e' calcolabile con l'equazione di Nernst.
Per la semicella Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.771 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96486.7} \ln \frac{0.23}{0.15} \\ &= 0.782\ V \end{aligned}$$

Per la semicella Sn^{4+}/Sn^{2+}:

$$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$$

$$\begin{aligned} E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} &= E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \\ &= 0.154 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96486.7} \ln \frac{0.18}{0.25} \\ &= 0.150\ V \end{aligned}$$

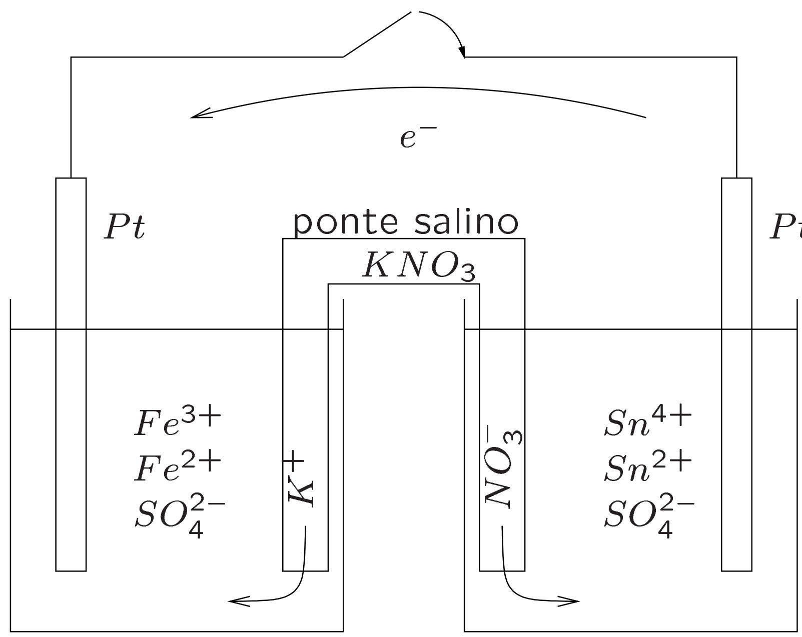
Come si vede, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$. Cio' significa, per quanto abbiamo visto in generale, che nella semicella Fe^{3+}/Fe^{2+} si avra' una riduzione, mentre nella semicella Sn^{4+}/Sn^{2+} si avra' un'ossidazione; in altre parole, la semicella Fe^{3+}/Fe^{2+} sara' il catodo e la semicella Sn^{4+}/Sn^{2+} sara' l'anodo. Connettendo i due fili di Pt immersi in ciascuna semicella con un conduttore elettrico si avra' un flusso di elettroni dall'anodo (semicella Sn^{4+}/Sn^{2+} a potenziale elettrodico minore) al catodo (semicella Fe^{3+}/Fe^{2+} a potenziale elettrodico maggiore). Quindi, la reazione globale su cui si basa il funzionamento della pila e':

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

La forza elettromotrice della pila, espressa come $E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$, vale $0.782 - 0.150 = 0.632\ V$. Quindi, la variazione di energia libera di Gibbs per la reazione su scritta e': $\Delta G = -nF\Delta E = -2 \times 96486.7 \times 0.632 = -121959.2\ J/mol = -122.0\ kJ/mol$.
Sulla base dei potenziali elettrodici che abbiamo calcolato (o basandoci equivalentemente sul valore di ΔG), possiamo inoltre dire che se le due soluzioni venissero semplicemente mescolate assieme, si avrebbe l'ossidazione degli ioni Sn^{2+} da parte degli ioni Fe^{3+}, e **non** viceversa.

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.782 - 0.150 = 0.632\ V$$

$$\Delta G = -nF\Delta E = -2 \times 96486.7 \times 0.632 = -121959.2\ J/mol = -122.0\ kJ/mol$$



$[Fe^{3+}] = 0.23\ M \qquad [Sn^{4+}] = 0.18\ M$

$[Fe^{2+}] = 0.15\ M \qquad [Sn^{2+}] = 0.25\ M$

$Fe^{2+} + e^- = Fe^{3+} \qquad Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.771 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96486.7} \ln \frac{0.23}{0.15} \\ &= 0.782\ V \end{aligned} \qquad \begin{aligned} E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} &= E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \\ &= 0.154 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96486.7} \ln \frac{0.18}{0.25} \\ &= 0.150\ V \end{aligned}$$

Elettrolisi.

- Si e' visto che nelle pile la spontaneita' di una reazione chimica (la reazione redox globale, somma delle due semireazioni che avvengono in ciascuna semicella) viene sfruttata per produrre una corrente elettrica utilizzabile.

- Si e' visto che, in pratica, la reazione globale avviene a causa di un flusso di elettroni che, muovendosi da una semicella all'altra, squilibrano le due semireazioni elettrodiche spostandole una nel verso della riduzione (al catodo, potenziale elettrodico maggiore) e l'altra in quello dell'ossidazione (all'anodo, potenziale elettrodico minore).

- Questo meccanismo suggerisce la possibilita' di **far avvenire la reazione redox globale nel verso contrario a quello spontaneo**. Bastera' infatti **forzare** gli elettroni a muoversi nel verso contrario a quello in cui si muoverebbero spontaneamente: in tal modo, le due semireazioni verrebbero perturbate in modo contrario a quello visto per le pile.

- Per comprendere meglio il senso di questa affermazione, consideriamo nuovamente la cella elettrochimica che avevamo analizzato in precedenza per illustrare il principio di funzionamento di una pila.

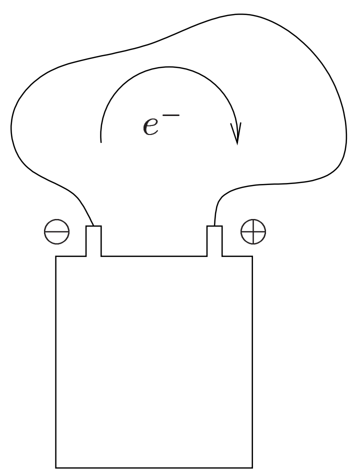
- Si trattava della cella costituita dall'accoppiamento di una semicella Cu^{2+}/Cu con una semicella Zn^{2+}/Zn. Supponendo che le concentrazioni di ioni Cu^{2+} e Zn^{2+} nelle soluzioni delle due semicelle siano uguali, avevamo visto che il potenziale elettrodico della semicella Cu^{2+}/Cu risulta maggiore di quello della semicella Zn^{2+}/Zn. Da cio' segue che, connettendo il filo di rame e quello di zinco con un semplice conduttore elettrico, si avrebbe un flusso di elettroni diretto dallo zinco al rame.

- Cosa accade se, invece che con un semplice conduttore elettrico, il filo di rame e quello di zinco vengono esternamente connessi tramite un dispositivo capace di generare una differenza di potenziale che forzi gli elettroni a muoversi **dall'elettrodo di rame a quello di zinco**?

- Prima di procedere, e' opportuno notare che il dispositivo accennato non e' altro che una pila. In generale, si parla di generatore di differenza di potenziale. Per i nostri scopi, e' sufficiente vedere un generatore di differenza di potenziale come una "scatola nera" da cui escono due connettori, uno contrassegnato con $\oplus$ e uno contrassegnato con $\ominus$. Connettendo il generatore di differenza di potenziale ad un circuito esterno, esso forzera' gli elettroni di tale circuito a muoversi "entrando" nel generatore attraverso il connettore $\oplus$ ed "uscendo" da esso attraverso il connettore $\ominus$.

- Per forzare gli elettroni a muoversi dal filo di rame a quello di zinco nella nostra cella, dovremo inserire esternamente fra i due elettrodi un generatore di differenza di potenziale con il connettore $\oplus$ sul filo di rame e quello $\ominus$ sul filo di zinco.

- A questo punto, la differenza di potenziale generata "spontaneamente" dalla cella elettrochimica tende a far muovere gli elettroni dallo zinco al rame, mentre la differenza di potenziale del generatore tende a farli muovere in senso contrario. Affinche' gli elettroni si muovano nel verso forzato dal generatore, bisogna che la differenza di potenziale generata da quest'ultimo sia **maggiore** in modulo di quella dovuta alle due semicelle.


e^-

- Tanto per restare all'interno dell'esempio che stiamo facendo, supponiamo per semplicita' che le concentrazioni ioniche nelle due semicelle siano unitarie: cosi' i potenziali elettrodici sono quelli standard. Essendo $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\ V$ e $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$, la differenza di potenziale che spinge gli elettroni a muoversi dallo zinco al rame e' pari a $0.34 - (-0.76) = 1.1\ V$. Per quanto appena detto, per invertire la tendenza spontanea del flusso di elettroni, cioe' per farli muovere dal rame allo zinco, dovremo connettere esternamente i due fili metallici con un generatore di differenza di potenziale il cui connettore $\oplus$ sia in contatto con il filo di rame e la cui differenza di potenziale generata sia **maggiore** di $1.1\ V$.

- Se queste condizioni sono soddisfatte, gli elettroni non potranno fare altro che muoversi dalla semicella Cu^{2+}/Cu a quella Zn^{2+}/Zn.

- In modo identico a quello gia' visto parlando delle pile, questo movimento di elettroni perturba le semireazioni in ciascuna semicella.

- Nella semicella Zn^{2+}/Zn si ha un accumulo di elettroni sulla sbarretta metallica. Per il principio di Le Chatelier, cio' provoca uno spostamento della semireazione:

  $$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$$

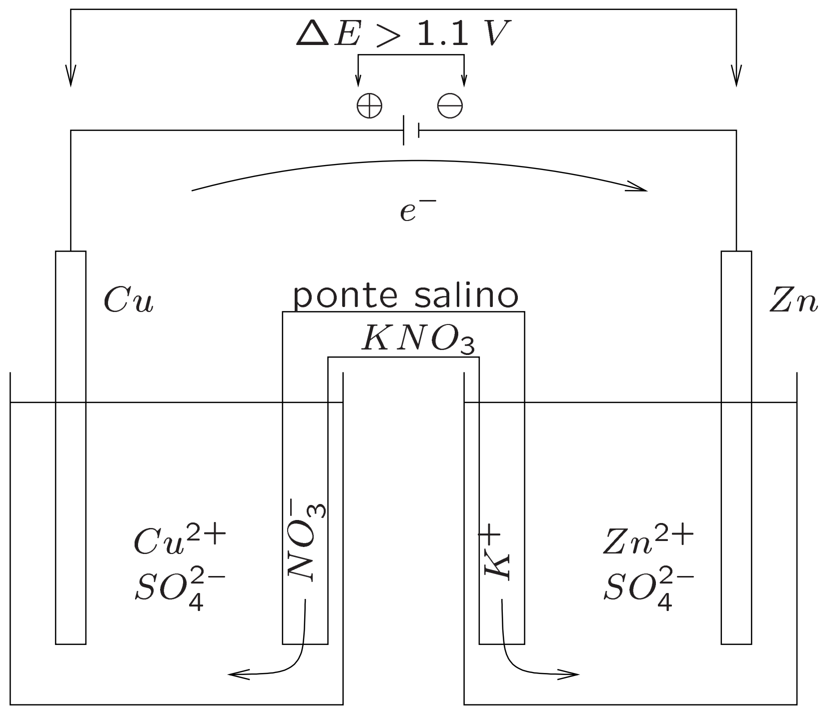
  nel verso della riduzione.

- Nella semicella Cu^{2+}/Cu, si ha una sottrazione di elettroni dalla sbarretta metallica. Per il principio di Le Chatelier, cio' provoca uno spostamento della semireazione:

  $$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$

  nel verso dell'ossidazione.

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0.34 - (-0.76) = 1.1\ V$$



$$[Cu^{2+}] = 1.0\ M \qquad [Zn^{2+}] = 1.0\ M$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F}\ln[Cu^{2+}] \qquad E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln[Zn^{2+}]$$

$$= 0.34\ V \qquad = -0.76\ V$$

- Il risultato globale delle due semireazioni che avvengono in seguito alla chiusura del circuito esterno e' dunque l'ossidazione del rame da parte dello zinco:

$$\begin{array}{rccc} \text{RED:} & Zn^{2+} + 2e^- & = & Zn \\ \text{OX:} & Cu & = & Cu^{2+} + 2e^- \\ \hline & Cu + Zn^{2+} & = & Cu^{2+} + Zn \end{array}$$

- E' stato invertito il verso spontaneo della reazione redox globale compiendo lavoro elettrico **sulla** cella elettrochimica. Un processo di questo genere viene detto **elettrolisi** e consiste nella **utilizzazione di energia elettrica per far avvenire una reazione redox nel verso contrario a quello in cui avverrebbe spontaneamente**.

- Possiamo generalizzare quanto appena visto. L'elettrolisi e' il processo attraverso il quale **si spende energia per far avvenire una reazione redox che spontaneamente non avverrebbe**.

- In una cella elettrochimica, il verso spontaneo in cui si muovono gli elettroni nel circuito esterno che connette le due semicelle e' diretto dalla semicella a potenziale elettrodico minore alla semicella a potenziale elettrodico maggiore.

- Questo verso spontaneo puo' essere **invertito** se le due semicelle vengono connesse esternamente non con un semplice conduttore elettrico, **ma con un generatore di differenza di potenziale**.

- La differenza di potenziale generata dal dispositivo deve essere tale da forzare gli elettroni a muoversi dalla semicella a potenziale elettrodico maggiore alla semicella a potenziale elettrodico minore: quindi il connettore $\oplus$ del generatore deve essere collegato al metallo della semicella a potenziale elettrodico maggiore.

- Inoltre, affinche' gli elettroni si muovano effettivamente nella direzione voluta, il modulo della differenza di potenziale generata deve essere maggiore di quello della differenza fra i potenziali elettrodici delle semicelle.

- In modo analogo a quanto visto per le pile, il flusso di elettroni perturba le semireazioni che avvengono nelle semicelle. In particolare, la semireazione che avviene nella semicella a potenziale minore viene forzata nel verso della riduzione, mentre quella che avviene nella semicella a potenziale maggiore viene forzata nel verso dell'ossidazione.

- Il risultato globale e' quello di far avvenire la reazione redox somma delle due semireazioni **nel verso non spontaneo**, cioe' opposto a quello in cui avverrebbe se la cella elettrochimica venisse fatta funzionare come una pila.

- Esempio.
  Consideriamo una cella elettrochimica costituita dall'accoppiamento di una semicella Fe^{3+}/Fe^{2+} ($[Fe^{3+}] = 0.21\ M$, $[Fe^{2+}] = 0.19\ M$) con una semicella Pb^{2+}/Pb ($[Pb^{2+}] = 0.16\ M$). Descrivere come si potrebbe far avvenire un processo di elettrolisi in tale cella e in che cosa esso consisterebbe.
  Le semireazioni che caratterizzano ciascuna semicella e i rispettivi potenziali standard sono:

$$\begin{array}{rl} Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} & \qquad E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\ V \\ Pb^{2+} + 2e^- = Pb & \qquad E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0.125\ V \end{array}$$

  Siccome le due semicelle non sono in condizioni standard, si devono calcolare i potenziali elettrodici con l'equazione di Nernst:

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.771 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96486.7} \ln \frac{0.21}{0.19} \\ &= 0.774\ V \\ E_{Pb^{2+}/Pb} &= E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{nF} \ln [Pb^{2+}] \\ &= -0.125 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96486.7} \ln 0.16 \\ &= -0.149\ V \end{aligned}$$

  Dai valori ottenuti si vede che la reazione redox globale che avverrebbe spontaneamente se la cella elettrochimica funzionasse come una pila e':

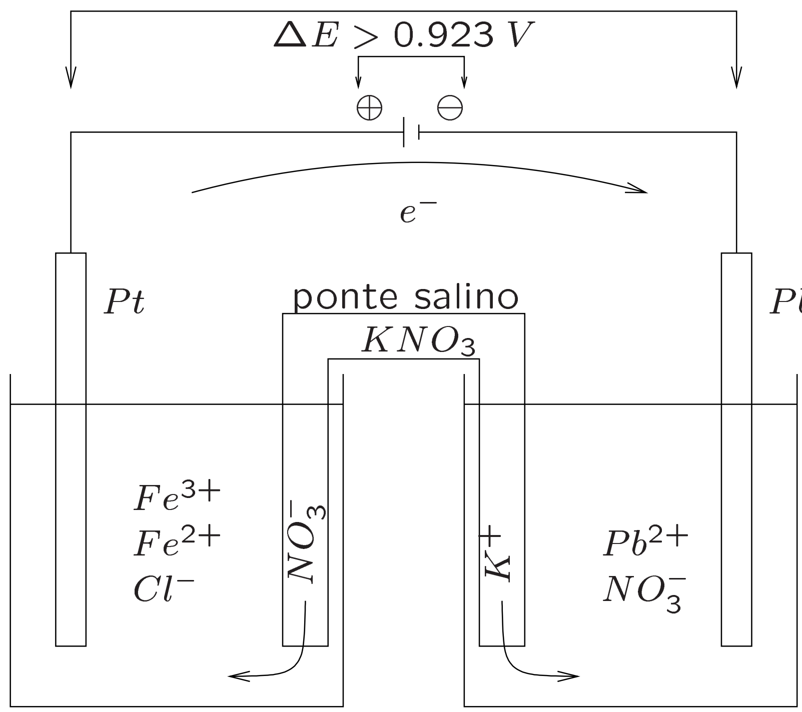
$$2Fe^{3+} + Pb = 2Fe^{2+} + Pb^{2+}$$

Il processo di elettrolisi consiste in questo caso nel far avvenire la reazione su scritta nel verso contrario a quello spontaneo, cioe':

$$2Fe^{2+} + Pb^{2+} = 2Fe^{3+} + Pb$$

A questo scopo bisogna forzare gli elettroni nel circuito esterno a muoversi dalla semicella Fe^{3+}/Fe^{2+} a quella Pb^{2+}/Pb. Cio' si realizza connettendo esternamente le due semicelle tramite un generatore di differenza di potenziale: il connettore $\oplus$ del generatore va collegato al metallo (in questo caso potrebbe essere un filo di Pt) della semicella Fe^{3+}/Fe^{2+}. Inoltre, il generatore dovra' produrre una differenza di potenziale maggiore di quella dovuta ai due potenziali elettrodici $0.774 - (-0.149) = 0.923\ V$.

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Pb^{2+}/Pb} = 0.774 - (-0.149) = 0.923\ V$$



$$[Fe^{3+}] = 0.21\ M$$

$$[Fe^{2+}] = 0.19\ M$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\ V$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 0.774\ V$$

$$[Pb^{2+}] = 0.16\ M$$

$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$$

$$E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0.125\ V$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F} \ln [Pb^{2+}]$$

$$= -0.149\ V$$

- Durante il funzionamento di una pila o un processo di elettrolisi la circolazione di una corrente elettrica e' associata al progredire di una reazione chimica.Ha dunque interesse conoscere quantitativamente la relazione fra corrente passata e quantita' di specie chimiche consumate o prodotte

- L'intensita' di corrente elettrica e' definita come la quantita' di carica che attraversa una qualsiasi sezione di un circuito elettrico nell'unita' di tempo. Quindi, se nell'intervallo di tempo dt una sezione del circuito e' attraversata da una carica dq, l'intensita' di corrente e' data da:

  $$i = \frac{dq}{dt}$$

  Se l'intensita' di corrente e' costante, l'espressione si puo' scrivere in forma finita:

  $$i = \frac{\Delta q}{\Delta t}$$

  L'unita' di misura dell'intensita' di corrente nel sistema internazionale e' l'Ampere, A. L'unita' di misura della carica elettrica nel sistema SI e' derivata da quella dell'intensita' di corrente e si chiama Coulomb, C. Dalla:

  $$\Delta q = i\Delta t$$

  si vede che 1 C e' la carica che attraversa in 1 s una qualsiasi sezione di un circuito in cui circoli una corrente costante di 1 A.

- La legge di conservazione della carica elettrica afferma che in un circuito elettrico in cui circoli una corrente, ogni sezione del circuito e' attraversata dalla stessa quantita' di carica nello stesso intervallo di tempo. Questo concetto e' perfettamente simile a quello secondo cui, nello stesso intervallo di tempo, la quantita' di acqua che vediamo scorrere in due qualsiasi punti di un fiume e' la stessa (supponendo che non ci siano intercettazioni fra i due punti in questione).

- La corrente che circola in una cella elettrochimica e' dovuta al flusso degli elettroni prodotti o consumati in ciascuna semicella. Per la legge di conservazione della carica prima vista, se in un certo intervallo di tempo al catodo viene prelevato un certo numero di moli di elettroni, all'anodo deve essere ceduto lo stesso numero di moli di elettroni nello stesso intervallo di tempo.

- La relazione quantitativa fra corrente e moli di sostanza prodotte o consumate in una semicella e' data dalla stechiometria della semireazione ad essa relativa. Infatti, la carica che attraversa l'interfaccia elettrodica in un certo intervallo di tempo e' data dalla relazione:
$$\Delta q = i\Delta t$$
L'intensita' di corrente e il tempo sono grandezze misurabili molto facilmente e con grande precisione.

- Nota la carica in Coulomb, la costante di Faraday consente di trovare le moli di elettroni ad essa corrispondenti. Ricordiamo che la costante di Faraday e' la carica elettrica in Coulomb corrispondente ad una mole di elettroni. Quindi la costante di Faraday costituisce il rapporto di equivalenza fra carica elettrica e moli di elettroni:
$$\begin{aligned} F\ Coulomb &: \quad 1\ mol \text{ di elettroni} \\ F &= \text{carica corrispondente ad 1 mol di elettroni} \\ \frac{1}{F} &= \text{moli di elettroni corrispondenti a 1 C} \end{aligned}$$

- Allora, data una quantita' di carica elettrica pari a $Q\ Coulomb$, le moli di elettroni n ad essa corrispondenti saranno date da:
$$\begin{aligned} n &= \boxed{\begin{array}{c}\text{moli di elettroni}\\ \text{corrispondenti}\\ \text{all'unita' di}\\ \text{carica}\end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c}\text{quantita' totale}\\ \text{di carica}\end{array}} \\ &= \frac{1}{F} \times Q \end{aligned}$$

- Infine, dalla stechiometria della semireazione che avviene in una semicella si puo' risalire facilmente al numero di moli di reagenti consumati o a quello di prodotti formati in seguito all'elettrolisi.

- Esempio.
Il catodo di una cella per elettrolisi contiene una soluzione di $Cu(NO_3)_2$. Nella cella viene fatta passare una corrente $i = 2.5\ A$ per $\Delta t = 2\ hr = 2 \times 3600\ s$. Quanto rame metallico si deposita?
La reazione che avviene al catodo in questione e' la riduzione degli ioni Cu^{2+} a rame metallico:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Per sapere quanto rame si e' formato e' sufficiente conoscere il numero n_e di moli di elettroni passate attraverso l'interfaccia elettrodica. Per quanto visto prima, indicando con Q la carica elettrica in Coulomb, si ha:

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{1}{F}Q \\ &= \frac{1}{F}i\Delta t \end{aligned}$$

Dalla stechiometria della semireazione, indicando con n_{Cu} le moli di rame metallico formate, si ha:

$$\begin{aligned} n_{Cu} &= \frac{1}{2}n_e \\ &= \frac{1}{2}\frac{1}{F}i\Delta t \\ &= 0.093\ mol \end{aligned}$$

corrispondenti a $0.093 \times 63.546 = 5.93\ g$ di rame.