

# Chimica generale ed inorganica

---

Prof. Paolo Fornasiero – A.A. 2017/2018

Cecchia Irene



ATTENZIONE!! SE SEI IN POSSESSO DELLA VERSIONE PDF ORIGINALE DEL FILE PUOI CLICCARE SULLE VOCI DEL SOMMARIO PER RAGGIUNGERE IL RELATIVO CAPITOLO!!

## Sommario

Metodo scientifico.....	6
Cifre significative e errori.....	7
Teoria Atomica- Storia.....	8
Struttura atomica.....	9
Le formule chimiche.....	9
Gli ioni.....	9
Massa atomica e molecolare.....	9
Numero di avogadro e concetto di mole.....	10
Massa molare.....	10
Moderna teoria atomica.....	11
La natura ondulatoria della luce.....	11
La natura ondulatoria dell'atomo.....	11
Principio di indeterminazione di Heisenberg.....	12
L'equazione di Schrödinger.....	12
Energia negli atomi idrogenoidi.....	12
Numeri quantici.....	13
Forma degli orbitali atomici.....	13
Atomi polielettronici.....	14
Effetto schermante.....	14
Configurazioni elettroniche di atomi non idrogenoidi.....	15
Principio di costruzione.....	15
Elettroni di valenza ed interni.....	16
La tavola periodica.....	17
Raggio atomico.....	17
Energia di ionizzazione.....	17
Affinità elettronica.....	18
Elettronegatività.....	19
Numeri di ossidazione.....	20
Regole di assegnazione del numero di ossidazione.....	20
Nomenclatura.....	21
Ossidi basici e acidi.....	21
Idrossidi e ossiacidi.....	21
Sali ossigenati e Sali acidi.....	22
Idracidi – composti binari.....	22
Sali binari.....	22
Nomenclatura IUPAC per ioni.....	23
Composti comuni.....	23
Legami chimici.....	24

Polarità dei legami .....	25
Valence shell electron pair repulsion .....	26
Come si determina il numero di coppie strutturali? .....	26
Influenza del volume dei legami multipli sugli angoli di legame.....	27
Influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame.....	27
Non equivalenza tra posizioni assiali ed equatoriali.....	27
Limiti della teoria VSEPR.....	27
Valence bond theory – teoria del legame di valenza .....	29
Energia nella formazione di un legame H-H.....	29
Principio della massima sovrapposizione.....	29
Sovrapposizione orbitali.....	29
Orbitali ibridi.....	31
Teoria degli Orbitali Molecolari.....	33
Regole di combinazione degli orbitali molecolari.....	33
Le soluzioni .....	35
Suddivisione delle soluzioni.....	35
Rapporti quantitativi delle soluzioni .....	35
Diluizione .....	35
Reazioni Redox .....	36
Reazioni di disproportionazione.....	36
Bilanciamento delle reazioni redox mediante scomposizione in semireazioni.....	36
Forze Intermolecolari .....	37
Forze intermolecolari e stati di aggregazione .....	37
Forze ione-dipolo.....	37
Forze dipolo-dipolo.....	37
Forze dipolo-dipolo indotto.....	37
Forze dipolo indotto – dipolo indotto .....	38
Legame ad idrogeno.....	38
Lo stato gassoso.....	39
Legge di Boyle.....	39
Leggi di Charles-Gay Lussac .....	40
Legge di Avogadro.....	40
Equazione di stato dei gas ideali.....	40
Miscele di gas – legge di Dalton .....	41
Equilibri di Fase & Le Chatelier .....	42
Equilibrio liquido-vapore.....	42
Principio di Le Chatelier .....	44
Diagrammi di fase .....	44
Proprietà colligative.....	46
Tensione di vapore – Legge di Raoult.....	46
Deviazione negativa alla legge di Raoult .....	47

Deviiazione positiva alla legge di Raoult .....	47
Soluti volatili e non volatili .....	47
Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico .....	48
Osmosi e Pressione Osmotica .....	48
Cinetica chimica .....	50
Profilo di reazione .....	51
Equazione di Arrhenius .....	52
Equilibrio Chimico .....	53
Legge di azione di massa e Costante di equilibrio .....	53
Proprietà della costante di equilibrio .....	54
Quoziente di reazione .....	55
Perturbazioni dell'equilibrio – Influenza della concentrazione .....	55
Perturbazioni dell'equilibrio – Influenza della pressione .....	55
Perturbazioni dell'equilibrio – Influenza della temperatura .....	55
Acidi e Basi .....	56
Definizione secondo Arrhenius .....	56
Definizione secondo Lowry-Brönsted .....	56
Coppie coniugate Acido-Base .....	56
Specie anfiprotiche .....	56
Forza di acidi e basi – costante acida e costante basica .....	56
Proprietà acido-base e struttura chimica .....	57
Definizione secondo Lewis .....	58
Idrossidi anfoteri .....	58
Autoionizzazione dell'acqua .....	58
Il pH e il pOH .....	58
pH di acidi e basi forti .....	61
pH di acidi e basi deboli .....	62
Acidi poliprotici .....	62
Soluzioni Tampone .....	63
Acido debole e base coniugata .....	63
Base debole e acido coniugato .....	63
Formule di Henderson-Hasselback .....	63
Equilibrio di solubilità .....	64
Prodotto di solubilità .....	64
Effetto dello ione comune .....	64
Solubilità e pH .....	64
Idrolisi .....	65
Termodinamica .....	66
Definizioni .....	66
Lavoro di Volume .....	66
Calore .....	66

Primo principio della Termodinamica .....	67
Entalpia .....	67
Legge di Hess .....	68
Entropia .....	68
Terzo principio della Termodinamica .....	69
Secondo principio della termodinamica .....	69
Energia libera di Gibbs.....	70

Def: La chimica è lo studio di composizione, struttura e proprietà della materia e delle reazioni attraverso le quali una forma della materia può essere prodotta o trasferita in un'altra, tramite metodo scientifico.

## Metodo scientifico

1. Osservazione
2. Formulazione di ipotesi
3. Prove di validazione dell'ipotesi
4. Sviluppo di una teoria che funge da spiegazione e tramite cui si possono prevedere eventi.

Determinazioni sperimentali ed errori:

Misurare una grandezza significa confrontarla omogeneamente con un'appropriata unità di misura.

Caratteristiche e proprietà degli strumenti:

- Portata  
Massima quantità misurabile da uno strumento
- Sensibilità  
Minima quantità misurabile da uno strumento
- Prontezza  
Velocità con la quale uno strumento fornisce una misura
- Accuratezza  
Capacità di fornire un valore il più vicino possibile a quello reale
- Precisione  
Capacità di riprodurre sempre la stessa misurazione sullo stesso campione, nelle stesse condizioni

Ogni misura è affetta da una certa incertezza dovuta ad errori personali, strumentali, di metodo e di pregiudizio. Per avvicinarsi il più possibile al valore reale della misurazione occorre effettuare più prove.

Cause:

- Scorretto modo di operare
- Cattivo funzionamento dello strumento
- Cattivo stato del campione di riferimento
- Difficoltà di effettuazione della misura
- Interpretazione errata dei dati
- Inesatta trascrizione
- Inesatta correlazione dato-fenomeno

## Cifre significative e errori

Il valore numerico derivante da una misura è sempre affetto da un errore, localizzato sull'ultima cifra della misura. Sono considerate **cifre significative** tutte le cifre presenti tranne gli zeri a sinistra della cifra, anche in presenza della virgola (infatti possono essere eliminati con notazione scientifica).

Gli zeri a destra sono, di norma, considerati significativi.

Nel momento in cui devo diminuire il numero di cifre significative, elido l'ultima cifra e arrotondo per eccesso, se questa è  $\geq 5$ , o per difetto, se questa è  $\leq 5$ .

Operazioni e cifre significative:

- **Addizione e sottrazione**

Considero il numero di decimali minore tra sottraendo e minuendo (poiché nel decimale più grande si trova anche l'incertezza più grande)

$$\begin{array}{r} 12.3 \\ + 4.365 \\ \hline 16.665 \end{array}$$

Handwritten annotations: A green circle around the 3 in 12.3 and the 5 in 4.365. A green arrow points from the 3 to the word "ERRORI". A blue arrow points from the 5 to the text "errore/incertezza più grande tra i due". A green arrow points from the 5 down to the word "ERRORE".

$$\Rightarrow 12.3 + 4.365 = 16.7$$

- **Moltiplicazione e divisione**

Considero il numero di cifre significative minore tra i due numeri, se il risultato ha come cifra iniziale un 1 o un 2, devo incrementare il numero di c.s. di una unità

$$\begin{array}{r} 142.7 \cdot \\ \cdot 0.081 \\ \hline 11.5581 \end{array}$$

Handwritten annotations: A green arrow points from 142.7 to "4 cifre significative". A green arrow points from 0.081 to "2 c.s.". A green arrow points from 11.5581 to "2+1 c.s.".

$$\Rightarrow 142.7 \cdot 0.081 = 11.6$$

- **Logaritmi**

Devo tenere in considerazione lo stesso numero di cifre significative e riportarlo nel risultato sotto forma di cifre decimali

$$\log 9.57 = 0.981 \rightarrow 3 \text{ cifre significative}$$

$$\log 567.4 = 2.7539 \rightarrow 4 \text{ cifre significative}$$

- **Antilogaritmi**

Considero il numero di cifre significative a destra della virgola, nell'esponente.

$$10^{-4.74} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Handwritten annotations: A green circle around the 74 in the exponent. A green arrow points from the 74 to the 1.8 in the result.



## Teoria Atomica- Storia

400 a.C. → filosofi greci

Ipotesi: atomi invisibili costituiscono l'universo

4 elementi: aria, acqua, terra e fuoco

Legge di conservazione della massa – Lavoisier:

Durante una trasformazione chimica la materia si conserva.

Legge delle proporzioni definite – Proust:

In un composto il rapporto degli elementi componenti è costante.

Legge delle proporzioni definite – Berzelius:

Durante una trasformazione chimica, esistono delle proporzioni tra la quantità di materia ben definite

Legge delle proporzioni equivalenti – Richter:

Considerando due sostanze (A e B) in grado di reagire tra loro e con una terza sostanza C, si osserva che un'eguale massa di C reagisce con masse differenti di A e B.

Legge delle proporzioni multiple – Dalton:

Se due elementi formano più di un composto, le varie masse di uno dei due che si combinano con la stessa massa dell'altro stanno nel rapporto di numeri interi piccoli.

Legge di combinazione dei volumi – Gay-Lussac:

In una reazione gassosa i volumi secondo i quali i gas si combinano, misurati in condizione di temperatura e pressione uguali, stanno approssimativamente nel rapporto di numeri interi piccoli.

Ipotesi di Avogadro:

Volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di particelle (atomi o molecole) nelle stesse condizioni di temperatura e pressione

## Struttura atomica

Gli atomi sono per convenzione le unità costituenti le sostanze. Sono costituiti da particelle subatomiche:

- Neutrone (n)  
Non ha carica e ha massa pari a  $1,675 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$
- Protone ( $p^+$ )  
Ha carica positiva di  $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$  e massa pari a  $1,673 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$
- Elettrone ( $e^-$ )  
Ha carica negativa di  $-1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$  e massa pari a  $9,1095 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$

Il raggio di un atomo è dell'ordine di  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). Il nucleo ha un raggio di  $10^{-5} \text{ \AA}$  ed è costituito da **nucleoni** ossia agglomerati di protoni e neutroni.

Il numero di protoni presenti nel nucleo di un atomo viene definito come **numero atomico Z** (e corrisponde al numero di elettroni). La somma del numero di protoni e neutroni è chiamato **numero di massa A**. Generalmente si usa la seguente notazione:  ${}^A_Z X$

Nuclidi:

Def: Un **nuclide** è una singola specie nucleare, caratterizzata da un numero atomico Z, da un numero di massa A e da un particolare stato energetico.

Un **nuclide neutro** è un nuclide avente numero atomico e numero di massa uguali.

Def: Gli **isotopi** sono nuclidi aventi stesso numero atomico Z ma diverso numero di massa A.

Sono perciò atomi della stessa specie chimica aventi stesso numero di protoni ed elettroni ma diverso numero di neutroni all'interno del nucleo. Questa differenza caratterizza il fatto che, tra loro, gli isotopi hanno stesse proprietà chimiche (derivate dal numero di protoni ed elettroni) ma diverse proprietà fisiche (dovute ad una diversa massa).

Isotopi dell'idrogeno:

${}^1_1\text{H}$ -> Protio	${}^2_1\text{H}$ -> Deuterio	${}^3_1\text{H}$ -> Trizio
----------------------------	------------------------------	----------------------------

**Abbondanza isotopica:** Presenza percentuale di un isotopo in natura.

Def: Gli **isobari** sono nuclidi aventi diverso numero atomico Z ma uguale numero di massa A.

### Le formule chimiche

Def: Un **formula chimica** rappresenta la composizione qualitativa e quantitativa di un composto

Tipi di formule chimiche:

1. **Formula minima**  
Rappresenta il tipo di elementi presenti nella molecola e le proporzioni minime intere tra i diversi atomi presenti
2. **Formula molecolare**  
Rappresenta il tipo di elementi presenti nella molecola e le proporzioni numeriche esatte fra essi
3. **Formula di struttura**  
Rappresenta il tipo di elementi presenti nella molecola, le proporzioni numeriche esatte fra essi e la loro disposizione spaziale

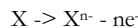
La formula molecolare può coincidere con la formula minima.

Def: composti diversi con la stessa formula molecolare, quindi differente disposizione spaziale degli atomi, sono chiamati **isomeri**.

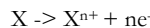
### Gli ioni

Def: chiamiamo **ioni**, atomi a cui sono stati aggiunti o rimossi elettroni e perciò hanno carica elettrica e sono instabili.

**Anione** -> ione avente carica negativa, acquisizione degli elettroni



**Catione** -> ione avente carica positiva, eliminazione di elettroni



I composti ionici sono costituiti da ioni si carica opposta che si attraggono elettrostaticamente. Questi composti non sono considerati molecole.

### Massa atomica e molecolare

Il valore sperimentale della massa atomica è minore della somma delle masse delle particelle subatomiche => parte della massa viene persa

Difetto di massa: nella formazione dei nucleoni nel nucleo atomico viene liberata energia ( $E=mc^2$ ) e quindi si perde circa l'1% della massa

Def: L'unità di riferimento per la massa atomica è chiamata **uma** o **dalton** e corrisponde alla 12esima parte della massa di un atomo di  $^{12}\text{C}$

Def: la **massa atomica relativa** è la media delle masse atomiche, pesata rispetto all'abbondanza in natura, degli isotopi del dato elemento chimico.

Def: la **massa molecolare** è la somma delle masse atomiche degli atomi presenti nella molecola (riportando anche i numeri stechiometrici)

### Numero di avogadro e concetto di mole

Def: il **numero di Avogadro**,  $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$  [atomi/mole] corrisponde al numero di atomi presenti in 12g di  $^{12}\text{C}$ .

Def: La **mole** è un'unità di quantità di sostanza che contiene un numero di Avogadro di elementi chimici.

$$12\text{g} = N_0 \cdot m_{\text{atomo } C12} \Rightarrow m_{\text{atomo } C12} [\text{g}] = \frac{12}{N_0} [\text{g}] \Rightarrow 12 [\text{uma}] = \frac{12}{N_0} [\text{g}] \Rightarrow 1 \text{ uma} = \frac{1}{N_0} \text{ g}$$

$$\text{Poiché } 1 \text{ uma} = \frac{1}{12} [\text{massa } C12 \text{ in grammi}]$$

### Massa molare

Def: la **massa molare** è la massa in grammi di una mole di particelle

$$M = N_0 * P(g) \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad \text{dove } P(g) \text{ rappresenta il peso della particella}$$

La massa molare in g/mol è uguale alla massa atomica/molecolare in uma

## Moderna teoria atomica

La descrizione dettagliata del sistema nucleo - elettroni non può essere effettuata con gli strumenti della fisica classica. Infatti la fisica classica è in grado di descrivere la realtà solamente ad un livello approssimato. Tale approssimazione è impercettibile quando le dimensioni dei sistemi descritti sono "ordinarie", ma diventa inaccettabile quando si cerca di descrivere sistemi aventi dimensioni atomiche o subatomiche. Questo è il motivo per cui la limitatezza delle leggi della fisica classica è 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.

La maggior parte delle informazioni sulla struttura elettronica degli atomi è stata ottenuta dallo studio della luce emessa o assorbita dalle varie sostanze presenti in natura.

### La natura ondulatoria della luce

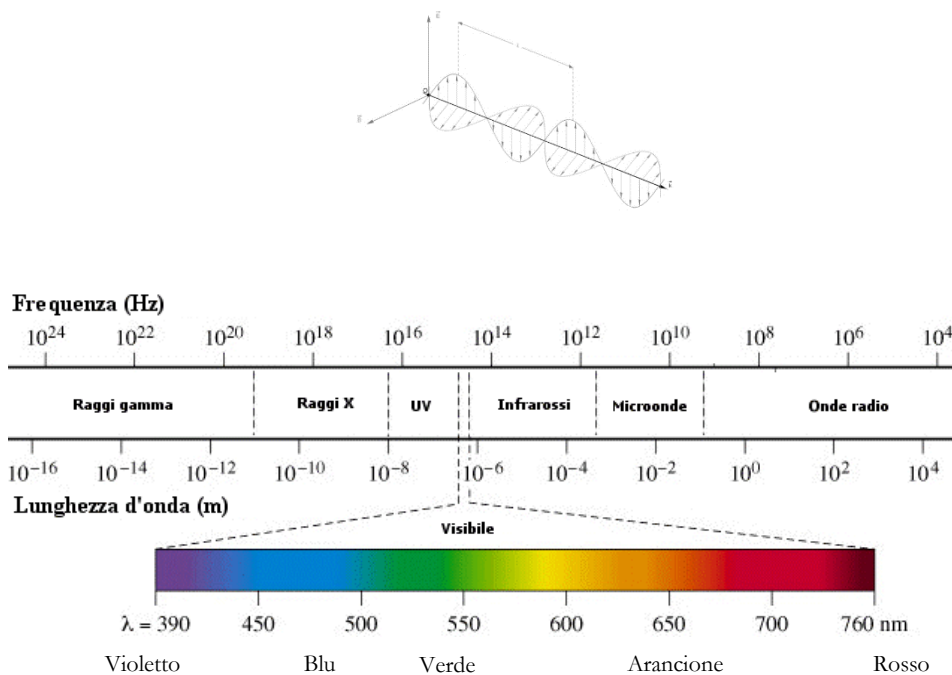
La luce è una **radiazione elettromagnetica**, ossia un'onda composta da un **campo elettrico** (regione di spazio in cui una particella carica elettricamente è sottoposta all'azione di una forza) e un **campo magnetico** (regione dello spazio in cui una particella magnetica è sottoposta ad una forza), oscillanti e perpendicolari tra loro, che si propagano nello spazio.

Un'onda può essere descritta dalla sua **ampiezza** (altezza verticale di una cresta) e dalla sua **lunghezza d'onda  $\lambda$**  (distanza tra due creste adiacenti). Queste misure sono correlate alla quantità di energia trasportata dall'onda.

La luce, inoltre, è anche caratterizzata dalla **frequenza  $f$**  (numero di creste che passano attraverso un punto stazionario in un intervallo di tempo). Questa quantità è inversamente proporzionale alla lunghezza  $\lambda$ , perciò, conoscendo una di queste due grandezze possiamo ricavarne l'altra.

Nella luce visibile, la lunghezza d'onda determina il colore; a lunghezze diverse corrispondono colori diversi.

La luce visibile rappresenta solo parte dello spettro delle lunghezze d'onda.



La fisica classica non spigava con accuratezza alcuni fenomeni delle onde elettromagnetiche, in particolare l'**effetto fotoelettrico** dove un elettrone si stacca da un atomo metallico emettendo luce.

Nel 1905, Albert Einstein propose una spiegazione audace a questo fenomeno. Secondo Einstein la quantità di energia  $E$  è contenuta in un pacchetto di luce secondo la relazione:  $E = h * \nu$  dove  $h$  è la costante di Plank e  $\nu$  la frequenza dell'onda. Un pacchetto di luce verrà poi definito **fotone** o **quanto di luce** avente energia  $E$ . Pertanto secondo questa ipotesi la luce ha una natura discreta.

Nell'effetto fotoelettrico, l'elettrone si staccherà dall'atomo solo se colpito da un fotone avente energia  $h\nu$ .

### La natura ondulatoria dell'atomo

Così come l'effetto fotoelettrico suggerì la teoria ondulatoria della luce, lo **spettro di emissione** delle radiazioni emesse da atomi sollecitati suggerì la natura ondulatoria dell'elettrone e delle altre particelle subatomiche.

Sebbene lo spettro di emissione della luce bianca sia continuo, quello atomico consiste in linee luminose di specifiche lunghezze d'onda, separate da zone di oscurità, quindi in questi spettri sono presenti solo alcune lunghezze d'onda della luce, corrispondenti agli **stati stazionari** dell'elettrone nelle orbite (ipotesi di Bohr).

Inoltre, sperimentalmente si scoprì che se un fascio di elettroni è puntato verso due fessure molto ravvicinate, si può rilevare un profilo di interferenza simile a quello osservato con onde luminose; lo stesso risultato si ottiene nel caso in cui gli elettroni vengano emessi uno alla volta. Perciò il profilo di interferenza non è causato dall'interazione di due elettroni ma è una proprietà intrinseca di ogni singolo elettrone.

Un singolo elettrone che si muove nello spazio ha, dunque, natura ondulatoria; la sua lunghezza d'onda  $\lambda$  è correlata alla sua energia cinetica secondo la seguente formula:

$$\text{Relazione di De Broglie} \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$$

### Principio di indeterminazione di Heisenberg

Non è possibile determinare contemporaneamente e con una accuratezza arbitrariamente elevata alcune coppie di grandezze fisiche.

$$\text{Principio di indeterminazione di Heisenberg} \quad \Delta p * \Delta x = \frac{h}{4\pi}$$

Pertanto, essendo il prodotto tra lunghezza d'onda e posizione paragonato ad una costante, tanto più accuratamente si conosce la posizione di un elettrone (tanto più è piccolo  $\Delta x$ ), tanto meno si conosce accuratamente la sua velocità (tanto maggior è  $\Delta p$ ), e viceversa.

Questo perché la velocità di un elettrone è correlata alla sua natura di onda, la sua posizione è correlata alla sua natura di particella.

### L'equazione di Schrödinger

In meccanica quantistica, uno stato (stazionario) di un sistema è completamente descritto da una cosiddetta funzione di stato o funzione d'onda, 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.

$$\text{L'equazione di Schrödinger} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

L'equazione di Schrödinger definisce un set di valori infiniti (funzioni di stato), ciascuno delle quali descrive uno **stato accessibile** al sistema. Ad ogni stato del sistema corrisponde una determinata energia totale. Può 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 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 proprietà delle funzioni di stato riguarda la localizzazione delle particelle di un sistema. Per il caso più semplice di un sistema costituito da una sola particella, il quadrato del modulo della funzione d'onda corrispondente ad uno stato permesso,  $[y(x,y,z)]^2$ , è direttamente collegato alla probabilità che la particella si trovi in un certo punto dello spazio. Più in particolare, la quantità  $[y(x,y,z)]^2 * dV$  fornisce la probabilità che la particella si trovi nel volume infinitesimo  $dV$  centrato nel punto di coordinate  $(x, y, z)$ .

Solamente per l'atomo di idrogeno e per gli altri atomi **idrogenoidi**, ossia aventi un solo elettrone, è possibile risolvere l'equazione in maniera esatta.

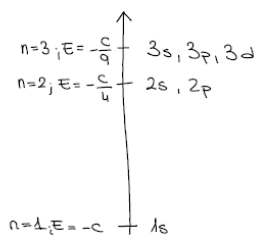
Per gli atomi idrogenoidi l'energia dell'elettrone è data dalla formula:  $E = -\frac{C}{n^2}$

Per gli altri atomi devo tener conto, non solo delle masse e delle cariche elettriche del nucleo e dell'elettrone che sto studiando, ma anche della presenza degli altri elettroni, che provocano forze attrattivo-repulsive.

### Energia negli atomi idrogenoidi

L'energia di un sistema monoelettronico è quantizzata, ciò è una conseguenza del fatto che il numero quantico principale può 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, cioè lo **stato fondamentale**, si ottiene per  $n = 1$ ; se l'atomo idrogenoide acquista energia, può passare ad un cosiddetto **stato eccitato**, caratterizzato da  $n > 1$ .



È 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, può 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).

L'equazione di Schrödinger spiega le bande presenti sullo spettro di emissione degli atomi: ciascuna lunghezza d'onda nello spettro di emissione riflette la transizione di un elettrone tra orbitali quanto-meccanici. Quando un atomo assorbe energia, un elettrone viene **eccitato**, ossia si sposta dal suo stato fondamentale, con un certo livello energetico, ad un livello energetico più alto. Però, questo rende l'atomo instabile e l'elettrone rapidamente si **rilassa**, facendo tornare il sistema ad una situazione più stabile; nel fare questo viene rilasciata la stessa quantità di energia che differenzia i due livelli energetici nell'atomo, attraverso un fotone (pacchetto discreto).

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**, cioè descrivono stati che pur essendo diversi fra loro, hanno la medesima energia e sono posti, quindi, allo stesso livello.

### Numeri quantici

Ciascun orbitale è individuato da quattro numeri quantici:

1. **Numero quantico principale ( $n$ )**

Numero intero che determina la dimensione e l'energia ( $E = -\frac{c}{n^2}$ ).

Gli orbitali con i valori più elevati di  $n$  hanno un'energia più grande e all'aumentare di  $n$ , la differenza tra i livelli di energia diminuisce.

$$n \in \mathbb{N}, n \geq 1$$

2. **Numero quantico secondario o del momento angolare ( $l$ )**

Il numero quantico del momento angolare determina la forma dell'orbitale

$$l \in \mathbb{N}, 0 \leq l \leq n-1$$

Valore $l$	Lettere
0	S
1	P
2	D
3	F

3. **Numero quantico magnetico ( $m$ )**

Il numero quantico magnetico è un numero che specifica l'orientamenti dell'orbitale nello spazio.

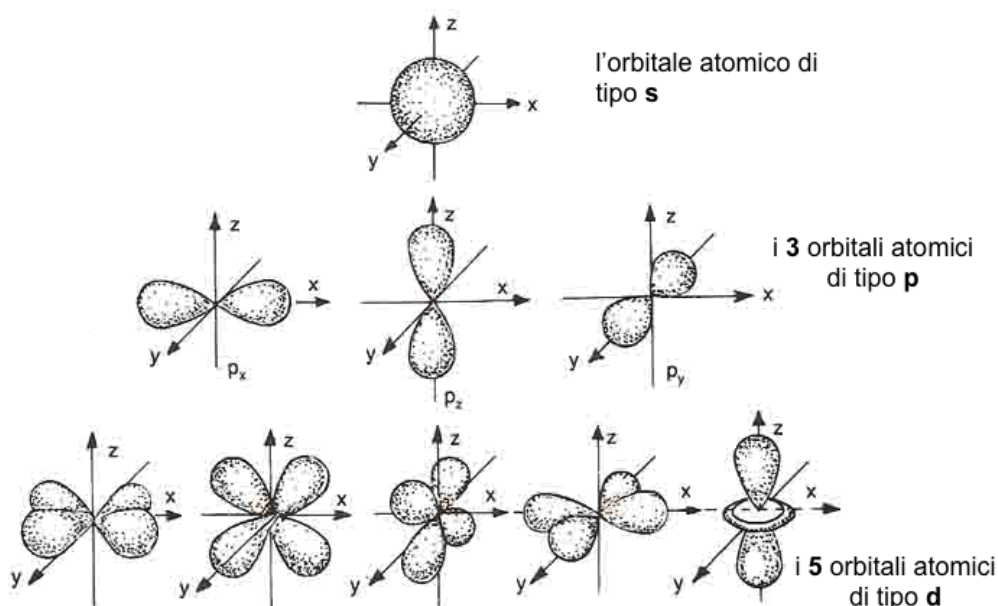
$$m \in \mathbb{N}, -l \leq m \leq l$$

### Forma degli orbitali atomici

Un' utile modo di rappresentare gli orbitali è quello di tracciare le cosiddette superfici di contorno. Per una data funzione orbitale, la superficie di contorno è quella superficie in cui il valore della funzione è costante e tale che la probabilità di trovare l'elettrone al suo interno è pari ad un valore prefissato (ad esempio 90%) (ricordate che la probabilità di trovare l'elettrone in un volume infinitesimo centrato nel punto di coordinate  $(x, y, z)$  è data da  $|\psi(x,y,z)|^2 * dV$ ; quindi, se indichiamo con  $V$  il volume della superficie di contorno, si ha la seguente condizione:

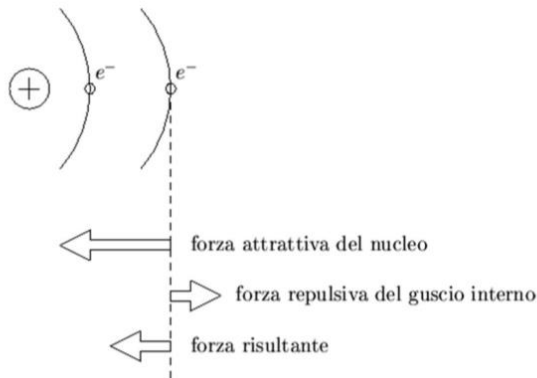
$$\int_V |\psi(x,y,z)|^2 * dV = 0.9$$

Si ottiene in tal modo una rappresentazione "pittorica" della forma dell'orbitale.



## Atomi polielettronici

Il trattamento quantomeccanico degli atomi a più elettroni è 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. Ciò fa sì che l'equazione di Schrödinger NON possa essere risolta 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 3N variabili. Un'approssimazione molto usata per trovare una soluzione a questo complicato problema è la cosiddetta approssimazione orbitalica, in cui il nucleo viene considerato immobile (così la funzione di stato del sistema non dipende dalle sue coordinate) e la funzione d'onda viene scritta come una combinazione di orbitali monoelctronici molto simili a quelli che abbiamo visto per un sistema idrogenoide:

$$\varphi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = F[\varphi_1(x_1, y_1, z_1), \dots, \varphi_n(x_n, y_n, z_n)]$$

Deve essere ben chiaro che questa è solo un'approssimazione alla vera funzione d'onda: quest'ultima, infatti, non è 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 è l'elenco "di tutti gli orbitali occupati" dagli elettroni di quell'atomo, anche se il concetto di orbitale "non occupato" (o orbitale "vuoto") è sostanzialmente privo di significato: un orbitale è una funzione matematica che descrive lo stato di un elettrone e quindi la sua "esistenza" è subordinata alla presenza di un elettrone descrivibile da essa.

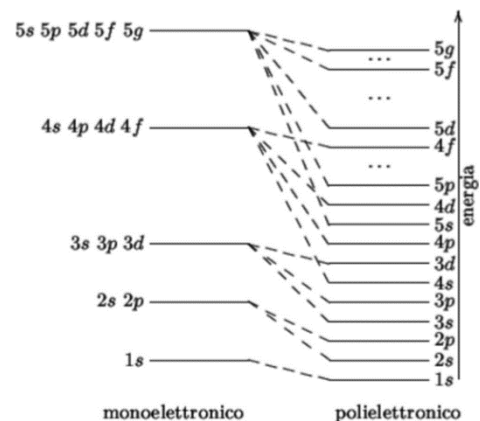
Oltre ai risultati approssimati dell'equazione, la differenza tra atomi idrogenoidi e polielettronici è l'ordine energetico degli orbitali. Nell'atomo di idrogeno, l'energia di un orbitale dipende solo dal numero quantico principale n e gli orbitali avente n uguali sono chiamati degeneri perché hanno la stessa energia. Gli orbitali all'interno di un livello fondamentale per un atomo multielettronico non sono degeneri: la loro energia dipende anche dal valore di l. Si dice che le energie dei sottolivelli sono **suddivise** e minore è il valore di l, minore è l'energia del corrispondente orbitale.

## Effetto schermante

La minor degenerazione dei livelli energetici negli atomi polielettronici viene generalmente spiegata con il cosiddetto **effetto schermo**. Nell'atomo idrogenoide 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 più interno, quelli con n = 2 costituiscono il secondo strato, quelli con n = 3 costituiscono il terzo strato e così via, a seconda del numero di elettroni dell'atomo (numero atomico). Lo strato elettronico più 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 più interni. In pratica, dal punto di vista del guscio elettronico considerato, è 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**.

Quindi, più semplicemente, la carica nucleare efficace è la carica di cui realmente risente un elettrone in un atomo polielettronico. Si dice "efficace" perché, a causa dell'effetto di schermo degli altri elettroni degli strati più interni, l'elettrone all'ultimo strato non risente totalmente della carica nucleare.



La carica nucleare efficace varia al variare del numero quantico momento angolare  $l$ . Infatti, la capacità penetrativa degli elettroni verso il nucleo aumenta al diminuire di  $l$ , fissato  $n$ . In pratica, siccome un elettrone descritto da una funzione d'onda di tipo  $s$  riesce ad avvicinarsi al nucleo più di un elettrone di tipo  $p$  avente lo stesso valore di  $n$ , l'effetto schermo sull'elettrone  $s$  sarà minore di quello sull'elettrone  $p$ , ovvero, equivalentemente, la carica nucleare efficace percepita dall'elettrone sarà 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 così via: ne segue che la carica nucleare efficace percepita dagli elettroni aventi un dato valore di  $n$  avrà l'andamento  $s > p > d > f > \dots$

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. Quindi, orbitali con lo stesso valore del numero quantico principale  $n$  ma con diverso numero quantico momento angolare  $l$  verranno stabilizzati in misura diversa in conseguenza alla carica nucleare recepita.

A causa dell'aumento dell'energia degli orbitali all'aumentare di  $l$ , orbitali un certo numero  $n$  ed un elevato valore di  $l$  possono avere energia maggiore di orbitali aventi numero quantico  $l$  minore e numero quantico principale maggiore ( $n+1$ ).

Es: gli orbitali  $4s$  hanno energia maggiore degli orbitali  $3d$ .

In pratica si trova che, per gli atomi polielettronici, l'ordine dell'energia degli orbitali è determinata in generale dalla somma  $(n+1)l$ , a parità di tale valore, da  $n$ . In altre parole hanno energia minore gli orbitali cui corrisponde un valore minore di  $(n+1)l$ ; se due orbitali hanno lo stesso valore di  $(n+1)l$  avrà energia minore quello dei due che ha il minor valore del numero quantico principale.

### Configurazioni elettroniche di atomi non idrogenoidi

#### Numero quantico magnetico di spin ( $m_s$ )

Il numero quantico magnetico di spin è un numero che specifica il senso del movimento dell'elettrone nell'orbitale.

$m_s = 1/2$  movimento orario

$m_s = -1/2$  movimento antiorario

#### Principio di esclusione di Pauli:

in un atomo, due elettroni non possono avere gli stessi quattro numeri quantici.

#### Principio di minima energia:

Nell'assegnazione degli elettroni si parte dagli orbitali aventi energia più bassa.

#### Regola di Hund (massima molteplicità):

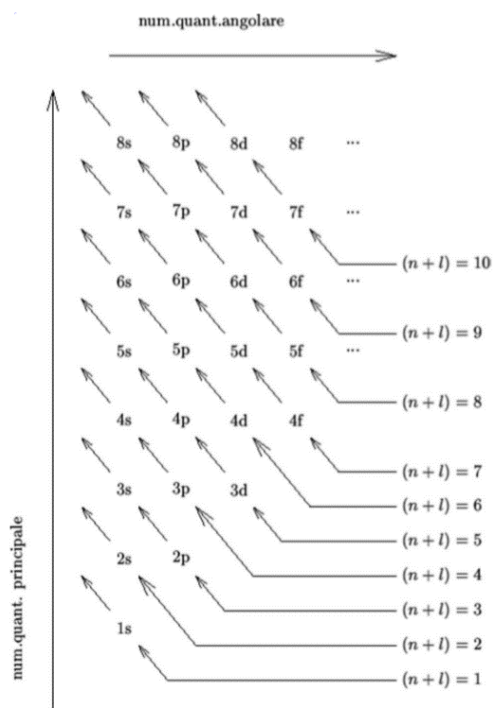
La configurazione più stabile degli elettroni in un sottolivello è quella caratterizzata dal maggior numero possibile di elettroni spaiati con spin parallelo.

### Principio di costruzione

Questo principio, generalmente chiamato **principio di Aufbau**, consente di procedere ad un'immaginaria costruzione di un atomo: dato cioè un elemento, si immagina di posizione i suoi  $Z$  elettroni negli orbitali, uno alla volta. Ogni elettrone si dispone automaticamente nella posizione più stabile, occupando, in obbedienza al *principio di minima energia*, fra tutti gli orbitali disponibili quello a minor contenuto energetico.

Vanno tenuti presenti i seguenti punti:

- Il numero di elettroni deve coincidere con il numero di protoni
  - Principio di minima energia: la relazione fra equilibrio del sistema e suo contenuto energetico porta l'elettrone a disporsi sull'orbitale a più bassa energia tra quelli disponibili
  - Principio di esclusione di Pauli: un orbitale già occupato da due elettroni, cioè saturo, non consente l'entrata di altri elettroni
  - Regola di Hund: Nella progressiva occupazione di un sottostrato costituito da più orbitali gli elettroni si dispongono in modo da occuparne il massimo numero (un elettrone per orbitale). Gli elettroni presenti negli orbitali non saturi hanno spin concorde o parallelo.
  - Saturazione dello stato esterno: anche se il numero quantico principale prevede l'esistenza di orbitali  $d$ , questi non possono venir occupati se prima non sia stato saturato l'orbitale  $s$  dello strato successivo.
- Nello strato esterno di un atomo sono possibili al massimo 8 elettroni, raggiunti i quali lo strato è saturo indipendentemente dal suo numero quantico principale.
- Saturazione degli strati interni: l'occupazione di un sottolivello  $f$  di un livello avente numero quantico principale  $n$  può iniziare solamente dopo che sia stata iniziata quella del sottostrato  $d$  dello strato  $n=x+1$  e quindi dopo che sia stato saturato l'orbitale  $s$  del livello  $n+2$ .





### *Elettroni di valenza ed interni*

Gli elettroni contenuti nel guscio elettronico più esterno sono chiamati **elettroni di valenza**. Gli elettroni che si trovano nei gusci sottostanti a quello di valenza sono chiamati **elettroni interni**. Gli elettroni di valenza sono quelli che si trovano a più alta energia e pertanto sono quelli che entrano in gioco durante le reazioni chimiche.

## La tavola periodica

Esaminando la distribuzione elettronica negli elementi, si nota che la struttura dello strato esterno varia con andamento periodico. A questa uguaglianza di struttura elettronica esterna corrisponde una forte analogia di comportamento chimico degli elementi.

### Raggio atomico

Gli orbitali atomici non hanno un confine definito, in quanto sono determinati da funzioni d'onda che possono espandersi teoricamente all'infinito.

Come si definisce la dimensione di un atomo?

**Raggio atomico di non legame o raggio di Van Der Waals:** consideriamo la distanza fra atomi non legati che sono posti a diretto contatto. Alcuni gas possono essere congelati in solidi in cui gli atomi sono adiacenti ma non sono legati fra loro.

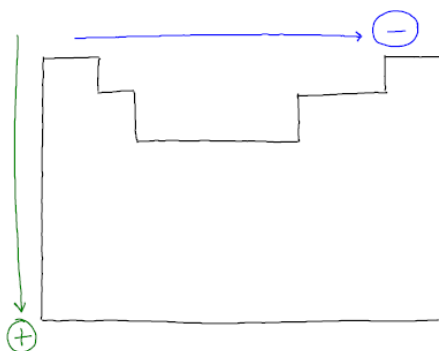
**Raggio atomico di legame o raggio covalente:** definito in molecole omopolari come metà della distanza tra i nuclei dei due atomi e nelle molecole eteropolari sfruttando le misure acquisite in molecole omopolari.

Esempio: determino il raggio atomico dell'idrogeno tramite la molecola omopolare H<sub>2</sub> e dopo calcolo il raggio atomico del carbonio nella molecola CH<sub>4</sub>, sapendo che la distanza tra i nuclei di carbonio ed idrogeno è uguale alla somma dei raggi atomici dei due atomi (e so già il r.a. dell'idrogeno da prima!)

Dall'analisi del raggio atomico in funzione del numero atomico si può vedere come esso (1) diminuisce lungo un periodo e (2) aumenta scendendo lungo un gruppo.

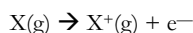
Perché?

1. Spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo, il numero di protoni ed elettroni (nello strato esterno dell'atomo) aumenta. I protoni aggiunti determinano un aumento della carica nucleare "nominale" (su ciascun e<sup>-</sup>) ma i corrispondenti elettroni addizionati non subiscono un effetto di schermatura così efficace come quello che agisce sugli elettroni interni. La conseguenza è che la carica efficace aumenta, provocando una contrazione delle dimensioni atomiche. Spiegazione per capre: il nucleo è più grande e provoca un'attrazione maggiore sugli elettroni esterni che non sono schermati apprezzabilmente e perciò la dimensione diminuisce.
2. Scendendo lungo un periodo la configurazione elettronica rimane la stessa ma aumenta il numero quantico principale n: un incremento di n comporta una maggiore distanza media degli elettroni dal nucleo che non viene compensata dall'aumento della carica nucleare. Quindi, il volume atomico è maggiore.



### Energia di ionizzazione

L'energia di ionizzazione di un atomo o ione è l'energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo o da uno ione nello stato gassoso.



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

$$\Delta E = \text{energia dello stato finale} - \text{energia dello stato iniziale} = \text{energia } [X^+(g) + e^-] - \text{energia } [X(g)]$$

Se:

- $\Delta E > 0$  allora lo stato finale ha energia più elevata di quello iniziale e si parla di **processo energeticamente sfavorito**
- $\Delta E < 0$  allora lo stato iniziale ha energia più elevata di quello finale e si parla di **processo energeticamente favorito**

Si possono definire più energie di ionizzazione:

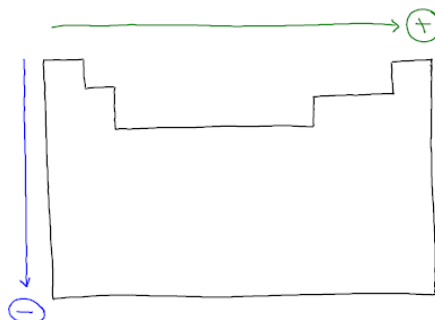
- **Energia di prima ionizzazione** energia necessaria per rimuovere il primo elettrone
  - **Energia di seconda ionizzazione** energia necessaria per rimuovere il secondo elettrone
  - **Energia di terza ionizzazione** energia necessaria per rimuovere il terzo elettrone
- ... e così via

L'energia di ionizzazione (1) aumenta lungo i periodi e (2) diminuisce lungo i gruppi.

Perché?

1. Lungo i periodi aumenta la carica nucleare efficace, che lega più fortemente gli elettroni aggiunti, richiedendo maggiore energia per l'espulsione di uno di essi.

2. Scendendo lungo un gruppo, l'elettrone "espulso" è descritto da un numero quantico principale sempre maggiore. Quindi si trova più lontano dal nucleo risentendo dell'effetto schermatura degli elettroni interni. Questi due effetti sovracompenso l'aumento della carica nucleare col risultato che l'elettrone è meno fortemente legato al nucleo.



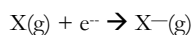
È interessante analizzare le energie di ionizzazione successive per uno stesso elemento. Ciò che si osserva è un generale aumento nell'ordine  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ . Ciò è facilmente giustificabile, se si pensa che gli elettroni successivi vengono espulsi da uno ione con carica positiva via via 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.

Eccezioni:

- Il **boro** ha un potenziale di prima ionizzazione minore rispetto al **berillio**, sebbene si trovi alla sua destra nella stessa riga. L'eccezione è determinata dal cambiamento di blocco (da s a p) e dal fatto che l'orbitale 2p penetra meno nella regione nucleare rispetto all'orbitale 2s, quindi gli orbitali 2p hanno energia maggiore rendendo più facile la rimozione dell'elettrone da questo orbitale. Eccezioni simili si verificano per l'**alluminio** e il **gallio**.
- Un'altra eccezione si verifica tra l'**azoto** e l'**ossigeno**: sebbene si trovi sulla destra dell'azoto nella stessa riga, l'ossigeno presenta un'energia di ionizzazione più bassa. Questa eccezione è dovuta alla repulsione fra gli elettroni quando essi devono occupare lo stesso orbitale. L'azoto ha tre elettroni negli orbitali p, mentre l'ossigeno ne ha 4. L'elettrone in più ha spin opposto e per questo motivo si crea una situazione di minor stabilità rispetto all'azoto. Dunque, l'elettrone in più presente nell'ossigeno è più facile da rimuovere. Eccezioni per motivi analoghi si verificano per **zolfo** e **selenio**.

### Affinità elettronica

L'**affinità elettronica** di un atomo o ione è la variazione di energia associata all'acquisto di un elettrone da parte di un atomo allo stato gassoso.

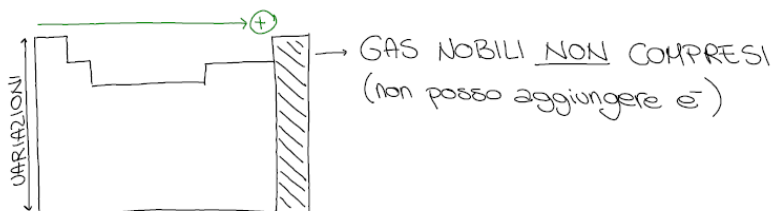


Dove  $\Delta E = \text{energia dello stato finale} - \text{energia dello stato iniziale} = \text{energia } [X^-(g)] - \text{energia } [X(g) + e^-]$  e affinità elettronica =  $-\Delta E$ .

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

L'affinità elettronica aumenta spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo. Perché?  
A causa dell'aumento della carica nucleare efficace, che lega più fortemente l'elettrone addizionale.

L'andamento lungo i gruppi è meno definito ma ci si aspetta una diminuzione dell'affinità elettronica col numero atomico, visto che l'elettrone addizionale dovrebbe essere sistemato in un orbitale con numero quantico principale via via crescente.



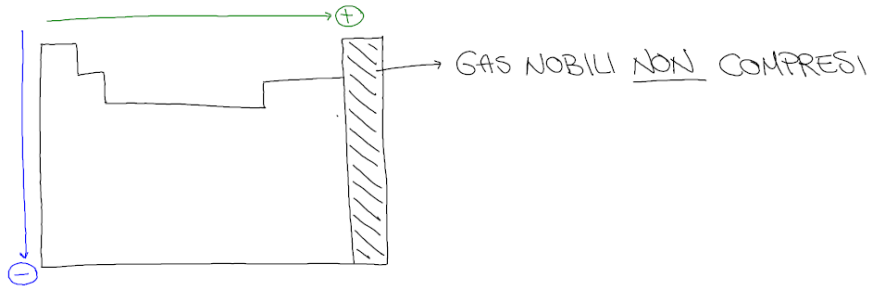
### Electronegativity

L'**electronegativity** è la tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni (di legame) durante una reazione chimica. I valori di elettronegativity di tutti gli elementi possono essere ricavati da quello dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

$$\chi \propto \frac{EI + AE}{2}$$

EI = energia ionizzazione  
AE = affinità e<sup>-</sup>

L'elettronegativity cresce da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce dall'alto in basso lungo un gruppo.



## Numeri di ossidazione

Un atomo isolato è elettricamente neutro: il numero di elettroni è uguale a quello dei protoni.

Quando un atomo si lega ad altri atomi per formare una molecola la sua elettroneutralità viene perturbata, di questo tiene traccia il **numero di ossidazione**.

Nei composti ionici il numero di ossidazione corrisponde al numero di elettroni persi o guadagnati dall'elemento. Nei composti con atomi covalenti, la condivisione di elettroni è portata allo stremo: il numero di ossidazione degli elementi è ricavato considerando ceduti gli elettroni condivisi dall'atomo meno elettronegativo (che viene associato al catione) e acquistati gli elettroni condivisi dall'atomo meno elettronegativo.

Def: Il numero di ossidazione può essere definito come la carica che un dato atomo assumerebbe in un composto se tutti i legami che lo coinvolgono fossero completamente ionici

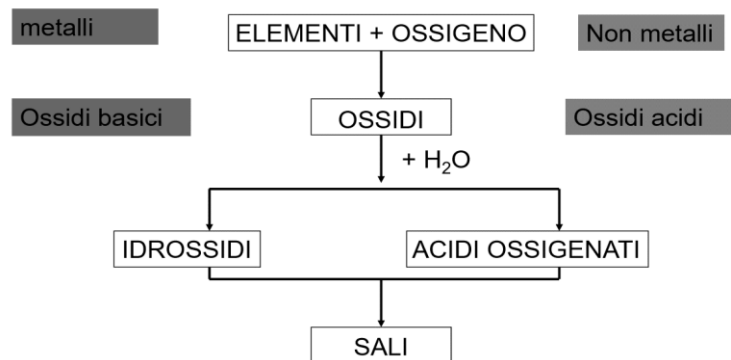
### Regole di assegnazione del numero di ossidazione

- Siccome un atomo isolato è elettricamente neutro (cioè ha una carica elettrica risultante pari a 0), il suo numero di ossidazione sarà 0. Hanno perciò numero di ossidazione 0 tutti gli elementi allo stato atomico.
- In una qualsiasi molecola omonucleare non ci possono essere differenze nella tendenza ad attirare elettroni: ne segue che ciascun atomo non perde né acquista (neppure ipoteticamente) elettroni e quindi si trova esattamente come se fosse isolato. Il suo numero di ossidazione sarà 0.
- Il numero di ossidazione di uno ione è uguale alla sua carica netta.
- L'idrogeno forma sempre e solo un legame singolo. Siccome tutti i non metalli sono più elettronegativi dell'idrogeno, ne segue che il suo numero di ossidazione sarà sempre +1 quando è legato a un non metallo. Al contrario, tutti i metalli sono meno elettronegativi dell'idrogeno, che pertanto avrà numero di ossidazione -1 quando è legato ad un metallo negli idruri
- Per soddisfare la regola dell'ottetto (vedremo) il fluoro forma sempre un legame singolo. Siccome esso è l'elemento più elettronegativo se ne deduce che il suo numero di ossidazione nei composti sarà sempre -1.
- Per soddisfare la regola dell'ottetto l'ossigeno tende a formare sempre due legami, come in  $H_2O$ . Siccome solo il fluoro è più elettronegativo dell'ossigeno, in un composto l'ossigeno avrà quasi sempre numero di ossidazione -2; ovviamente questa regola non vale se l'ossigeno è legato al fluoro: il numero di ossidazione dell'ossigeno nel composto  $OF_2$  non può che essere +2; un'altra eccezione si ha nei perossidi, composti in cui è presente un legame -O-O-: in questo caso la coppia di legame tra i due atomi di ossigeno va equamente suddivisa e ciò riduce di 2 gli elettroni formalmente acquistati da ciascuno dei due atomi di ossigeno, che avrà pertanto numero di ossidazione -1

Riassumiamo nelle regole:

1. Elementi, molecole omoatomiche e metalli hanno n.o. = 0
2. Gli ioni hanno n.o. = carica netta
3. L'idrogeno H ha n.o. = +1  
MA nei composti con atomi metallici ha invece n.o. = -1
4. L'ossigeno  ${}_8O$  ha n.o. = -2  
MA in presenza di un legame O-O il n.o. = -1  
MA in presenza del fluoro ha n.o. = +2
5. Fluoro, Cromo e Bromo ( ${}_9F$ ,  ${}_{17}Cl$ ,  ${}_{35}Br$ ) hanno n.o. = -1
6. Zinco e Cadmio ( ${}_{30}Zn$ ,  ${}_{48}Cd$ ) hanno n.o. = +2
7. Alluminio e Boro ( ${}_{13}Al$ ,  ${}_5B$ ) hanno n.o. = +3
8. I metalli alcalini (I gruppo) hanno n.o. = +1
9. I metalli alcalino-terrosi (II gruppo) hanno n.o. = +2
10. **La somma algebrica di numeri di ossidazione degli elementi costituenti una data specie chimica (molecola o ione) deve essere uguale alla carica netta della specie stessa.**

# Nomenclatura



Studieremo sia la nomenclatura tradizionale sia la nomenclatura IUPAC.  
Nelle formule gli elementi "più positivi" ossia meno elettronegativi sono scritti a sinistra.

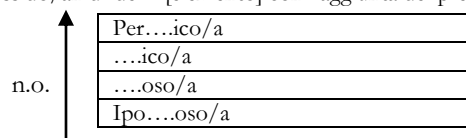
## Ossidi basici e acidi

**Ossidi basici:** dati da un metallo + ossigeno

**Ossidi acidi o anidride:** dati da un non metallo + ossigeno

Tradizionale: Un numero di ossidazione -> ossido/anidride di [elemento]

Più numeri di ossidazione -> ossido/anidride + [elemento] con l'aggiunta dei prefissi e dei suffissi



IUPAC: Un numero di ossidazione -> Qualsiasi ossido (sia esso basico o acido) si indica come ossido di [elemento].

Più numeri di ossidazione -> le proporzioni fra l'elemento e l'ossigeno vengono indicate premettendo gli opportuni prefissi numerici di- tri- tetra- penta- ...

CaO	Ossido di calcio	Ossido di calcio
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Anidride perclorica	Eptaossido di dicloro
Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Anidride clorica	Pentaossido di dicloro
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anidride clorosa	Triossido di dicloro
Cl <sub>2</sub> O	Anidride ipoclorosa	Diossido di dicloro

## Idrossidi e ossiacidi

**Idrossidi:** Composti formati da ossidi basici + acqua che danno come prodotto una specie chimica avente un elemento metallico e n gruppi OH

Tradizionale: uso le regole viste per gli ossidi MA premetto (ovviamente) il nome idrossido e non ossido.

IUPAC: idrossido di [metallo] + (n.o. metallo)

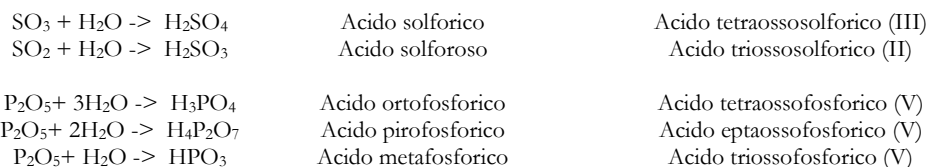
Li <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O -> LiOH	Idrossido di litio	Idrossido di litio
FeO + H <sub>2</sub> O -> Fe(OH) <sub>2</sub>	Idrossido ferrico	Idrossido di ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O -> Fe(OH) <sub>3</sub>	Idrossido ferroso	Triidrossido di diferro

**Ossiacidi o acidi ossigenati:** composti formati da ossidi acidi + acqua che danno un composto avente come elementi idrogeno, il non metallo dell'ossido e ossigeno.

Tradizionale: acido + [non metallo con suffissi derivanti dall'anidride]

Quando l'acido è dato dalla reazione di un'anidride con più molecole di acqua si aggiungono, davanti al nome del non metallo, i prefissi meta- (una molecola), piro- (due molecole), orto- (tre molecole).

IUPAC: acido + [#O]osso[non metallo]ICO + (numero ossidazione non metallo)



### Sali ossigenati e Sali acidi

**Sali ossigenati:** dati da ossacido + idrossido che danno come prodotti un ossoacido avente tutti gli idrogeni sostituiti con atomi di metallo dell'idrossido + molecole di acqua.

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.

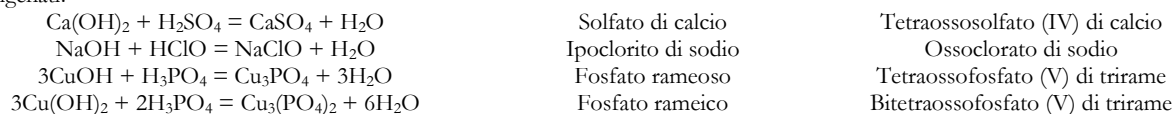
ACIDO	SALE
Per...ico	Per...ato
...ico	...ato
...oso	...ito
Ipo...oso	Ipo...ito

**Sali acidi:** dati da ossoacido poliprotico (avente più di un idrogeno) + idrossido, in questo caso nel sale prodotto non tutti gli idrogeni dell'ossoacido vengono sostituiti con atomi del metallo derivante dall'idrossido.

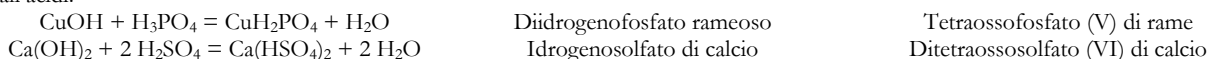
Tradizionale: riprende la nomenclatura dei sali ossigenati ma si premette la parola idrogeno (con il numero di atomi) davanti al nome dell'ossoanione.

IUPAC (per entrambi!): inizio a leggere la formula minima da sinistra  
 [#O]osso[nome non metallo]ATO + (numero ossidazione non metallo) di [#atomi][nome metallo]

Sali ossigenati:



Sali acidi:



### Idracidi – composti binari

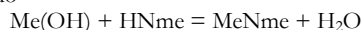
**Idracidi:** sono composti dell'idrogeno con gli elementi non metallici dei gruppi 6A E 7A e si comportano come acidi di Arrhenius

Tradizionale: acido + [nome non metallo]idrico

IUPAC: [nome non metallo]uro di idrogeno

### Sali binari

**Sali binari:** dati dalla reazione idracido + idrossido



Tradizionale: il nome si ottiene da quello dell'idracido cambiando il suffisso "idrico" in "uro" e facendo seguire la specifica del metallo con eventuali prefissi e suffissi

[nome non metallo]uro (di) [metallo]

IUPAC: il nome si ottiene da quello del corrispondente idracido.

[#non metallo][nome non metallo] di [#metallo][nome metallo]

### Nomenclatura IUPAC per ioni

- I cationi monoatomici sono chiamati come l'elemento corrispondente  
Zn<sup>2+</sup> ione zinco(II)    Ni<sup>2+</sup> ione nichelio(II)    H<sup>+</sup> protone  
Fe<sup>3+</sup> ione ferro(III)    Fe<sup>2+</sup> ione ferro(II)
- I cationi ottenuti per addizione di un protone agli idruri prendono il nome con la terminazione -onio  
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ione ossonio (idrossonio)  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ione ammonio  
PH<sub>4</sub><sup>+</sup> ione fosfonio (da fosfina PH<sub>3</sub>)  
AsH<sub>4</sub><sup>+</sup> ione arsonio (da arsina AsH<sub>3</sub>)
- Gli anioni monoatomici prendono la desinenza in -uro ad eccezione dello ione ossido  
O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> idruro    F<sup>-</sup> fluoruro    Cl<sup>-</sup> cloruro    Br<sup>-</sup> bromuro  
I<sup>-</sup> Ioduro    S<sup>2-</sup> solfuro    N<sup>3-</sup> Nitruro    C<sup>4-</sup> carburo
- fanno eccezione gli anioni:  
idrossido OH<sup>-</sup>  
perossido O<sub>2</sub><sup>2-</sup>  
superossido O<sub>2</sub><sup>-</sup>

### Composti comuni

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acqua ossigenata

NH<sub>3</sub> ammoniaca

PH<sub>3</sub> fosfina

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> idrazina



## Legami chimici

E' un dato di fatto sperimentale che le molecole sono costituite da due o più atomi, che possono essere di diversi elementi, legati tra loro. Nelle reazioni chimiche, alcuni legami si spezzano mentre altri si formano. Il legame chimico è dunque un argomento di importanza fondamentale.

La formazione di un legame chimico è 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 può essere una diminuzione di energia del sistema costituito dai due atomi uniti assieme rispetto al sistema costituito dai due atomi separati: quando ciò avviene, si ha la formazione di un legame.

Si ha un legame chimico fra due atomi o gruppi di atomi quando le forze agenti fra di essi sono tali da portare alla formazione di un aggregato di stabilità sufficiente per poterlo considerare una specie molecolare indipendente. Ricordiamo che in natura un processo avviene spontaneamente quando viene raggiunto un valore di energia più basso rispetto a quello di partenza.

L'unione di due o più atomi porta alla formazione di una molecola qualora l'instaurarsi dei legami sia accompagnata dalla liberazione di quantità rilevanti di energia, che determinano appunto la stabilità della struttura prodotta. Se consideriamo una generica molecola biatomica AB, definiamo **energia di legame** l'energia necessaria per rompere il legame formando i due atomi neutri A e B, secondo la reazione:  $AB \rightarrow A + B$

Individuiamo tre tipi di legame:

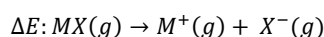
### 1. legame ionico

Il legame ionico si stabilisce per trasferimento di uno o più elettroni fra ioni di segno opposto. Gli ioni considerati devono essere di natura ed in numero tale da compensare reciprocamente le rispettive cariche e dare origine ad una struttura elettricamente neutra. Gli 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 affinità elettronica. Il legame ionico è caratterizzato da un'asimmetria elettronica permanente originata dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinità elettronica.

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 affinità 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. In un solido ionico non è possibile individuare delle molecole discrete poiché un cristallo del composto è in realtà costituito da un numero elevatissimo di ioni. Per i composti ionici la formula dell'**unità elementare** non indica gli atomi presenti in una singola molecola ma il rapporto tra gli ioni di segno opposto presenti in un singolo cristallo. Il numero di elettroni che un atomo cede o acquista nella formazione di un composto prende nome di **valenza ionica** o **elettrovalenza** dell'elemento.

Una misura diretta della forza di un legame ionico è l'energia di dissociazione di una coppia di ioni allo stato gassoso, definita come variazione di energia per il processo:



La forza del legame ionico tra  $M^+$  ed  $X^-$  è tanto maggiore quanto maggiore è il valore (determinabile sperimentalmente) di  $\Delta E$ . Una previsione qualitativa di  $\Delta E$  può essere fatta tenendo presente l'espressione della forza di Coulomb:

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

C'è da aspettarsi che il legame ionico sia più forte (e quindi che  $\Delta E$  sia maggiore) per composti formati da piccoli ioni di carica elevata.

Caratteristiche legame ionico:

- si forma tra ioni di segno opposto e la forza che lo determina è elettrostatica coulombiana
- un legame ionico si stabilisce tra un elemento elettropositivo ed uno elettronegativo
- in generale il legame ionico è forte, cioè la sua formazione comporta una notevole perdita di energia nel sistema
- il legame ionico è caratteristico dello stato solido o di soluzione
- il legame ionico è adirezionale, non comporta cioè alcuna particolare orientazione reciproca degli ioni (perché lo ione di un elemento può essere considerato approssimativamente sferico).

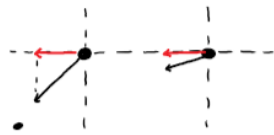
### 2. legame covalente puro (omopolare)

I forti legami esistenti in gran numero di molecole biatomiche quali  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  non possono essere spiegati dal legame ionico; in questo caso entrambi i partecipanti al legame hanno la stessa Energia di Ionizzazione e stessa Affinità Elettronica e non vi è motivo per attendersi un trasferimento permanente di carica. Si hanno infatti indicazioni di una condivisione degli elettroni fra due atomi che porta ad una distribuzione di carica simmetrica tra i due nuclei.

L'aumento di densità elettronica nella regione di spazio compresa tra due nuclei diminuisce la loro repulsione coulombiana consentendo in tal modo un sistema legato.

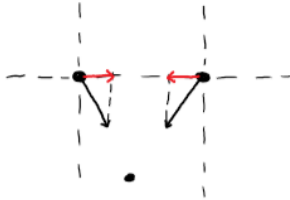
Per capire come si possa formare questo tipo di legame consideriamo due casi e riteniamo valido quello in cui ci siano forze tali da permettere il legame (attrazione tra i due nuclei):

- Pelettrone condiviso è localizzato nell'area non comune ai due nuclei**



Scomponiamo i vettori sul piano tra i 2 nuclei  
risultante: separazione tra i due nuclei

2. L'elettrone condiviso è localizzato nell'area comune ai due nuclei



La condivisione dell'e<sup>-</sup> avvicina i due nuclei

Un elettrone nella regione esterna ad entrambi i nuclei esercita una forza ( $F = e^2 / r^2$ ) maggiore sul nucleo più vicino. Se si scompongono le forze nelle componenti perpendicolare e parallela all'asse internucleare, si scopre che l'elettrone tende ad attrarre entrambi i nuclei nella direzione dell'asse internucleare, con diverse forze. La differenza tra queste due forze è una forza risultante che tende a separare i due nuclei. Se invece l'elettrone si trova tra i nuclei le forze che esso esercita tendono ad attrarre i nuclei.

In un legame covalente puro gli elettroni di legame sono simmetricamente distribuiti attorno ai due nuclei. In un legame completamente ionico uno o più elettroni sono trasferiti da un atomo all'altro. Quando la caratteristica di condivisione di elettroni si combina con l'esistenza di regioni positive e negative, o di poli elettrici, si parla di legami covalente polare.

Quando due atomi condividono una sola coppia di elettroni, si dice che tra gli atomi sussiste un **legame semplice** o **legame singolo**. Se sono condivise più coppie di elettroni siamo in presenza di **legami multipli** (in particolare **legami doppi** o **legami tripli**). I doppietti di elettroni non condivisi sono chiamati **coppie solitarie**; queste coppie non danno alcun contributo al legame. Le coppie che contribuiscono al legame, invece, sono dette **coppie di legame**.

### 3. legame covalente (eteropolare)

La loro appartenenza al gruppo dei covalenti indica l'esistenza di una o più coppie elettroniche condivise tra i due atomi legati. La formazione di una coppia è possibile solo quando ambedue gli atomi possiedono un orbitale esterno occupato da un solo elettrone, cioè dispongono di un elettrone spaiato, e se i relativi elettroni hanno spin opposto. Tranne casi particolari, vengono stabilite tante coppie di legame quante sono necessarie a far raggiungere una configurazione elettronica stabile a tutti gli atomi costituenti la molecola.

La molecola HCl risulta asimmetrica, o polare, con una maggiore carica negativa concentrata vicino all'atomo di cloro ed un eccesso di carica positiva vicino all'atomo di idrogeno. Due cariche uguali ed opposte di grandezza  $d$  separate da una distanza  $l$  costituiscono un dipolo e producono un momento dipolare  $m : m = d \cdot l$ . Il valore del momento di dipolo, proporzionale sia alla grandezza che alla separazione delle cariche, è una misura conveniente dell'asimmetria di carica in una molecola.

Analogamente al concetto di valenza ionica, nei legami covalenti è possibile definire la valenza covalente o **covalenza** di un elemento, che rappresenta il numero di doppietti elettronici che un atomo può condividere con altri atomi in un composto.

#### Polarità dei legami

Nel legame covalente si ha la condivisione di elettroni, se gli atomi sono uguali (e quindi il legame covalente è omopolare), si ha che il baricentro delle cariche positive dei nuclei coincide con il baricentro delle cariche negative dovute agli elettroni, quindi si ha una risultante nulla tra queste forze e la molecola è **apolare**. Se gli atomi sono diversi (e quindi il legame covalente è eteropolare), il baricentro delle cariche negative risulta spostato verso l'atomo più elettronegativo o che attrae di più gli elettroni a sé. Le molecole in cui si ha una distribuzione asimmetrica degli elettroni di legame sono chiamate **molecole polari**. Gli atomi di tali molecole hanno **frazioni di carica positive  $\delta^+$**  o **frazioni di carica negative  $\delta^-$** .

Le due cariche di segno contrario, positiva  $+q$  e negativa  $-q$  ad una distanza  $d$ , danno luogo ad un **dipolo elettrico**. Esso è caratterizzato quantitativamente dal suo **momento dipolare  $\mu$** , definito come:  $\mu = q \cdot d$ .

## Valence shell electron pair repulsion

Le formule di Lewis servono per tenere la contabilità degli elettroni di valenza in semplici molecole, ma non sono in grado di dire assolutamente nulla sulla forma delle molecole, cioè su come gli atomi costituenti una molecola sono disposti nello spazio. Una teoria in grado di prevedere la geometria di semplici molecole è la cosiddetta teoria VSEPR (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion). Anche la teoria VSEPR è applicabile solo a molecole composte da atomi dei blocchi s e p.

Enunciato:

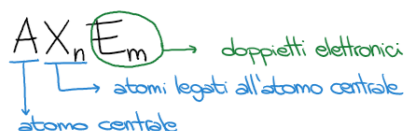
In una molecola costituita da un **atomo centrale** legato ad altri **atomi terminali**, le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale (sia le coppie di legame che quelle di non legame) tendono a respingersi e quindi si dispongono in modo tale da **minimizzare la repulsione reciproca**.

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.

I doppietti elettronici tendono a respingersi => la geometria è determinata dalla tendenza, di queste coppie strutturali, a minimizzare la repulsione reciproca.

Definiamo **coppie strutturali** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale.

I legami multipli, pur contenendo più 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.



con  $n+m = n^{\circ}$  coppie strutturali.

### Come si determina il numero di coppie strutturali?

1. Si determina l'atomo centrale (e di conseguenza quelli terminali)
2. Considero gli elettroni di valenza dell'atomo centrale
3. Sommo gli elettroni coinvolti nei legami degli atomi terminali
  - Il Cloro è considerato monoelettron-datore =>  $1e^{-}$
  - L'ossigeno non viene considerato
4. Sommo/sottraggo l'eventuale carica ionica

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

N°coppie	Geometria coppie strutturali	Disegno ed angoli (no doppietti liberi)
2	lineare	
3	trigonale planare	
4	tetraedrica	
5	bipiramidale planare	
6	ottaedrica	

Nella teoria VSEPR, le coppie di non legame vengono considerate più “repulsive” di quelle di legame. Una semplicistica spiegazione di ciò è data dal fatto che una coppia di legame risente dell'attrazione di due nuclei (contrariamente ad una coppia di non legame, che è attratta da un solo nucleo) e risulta perciò più “stirata”. Il fatto che le coppie di non legame siano più “ingombranti” spiega le deformazioni dagli angoli teorici in molecole come H<sub>2</sub>O: l'angolo H-O-H dovrebbe essere di 109,28° mentre si trova sperimentalmente che esso è di 104,5°. Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilità non equivalenti.

### Influenza del volume dei legami multipli sugli angoli di legame

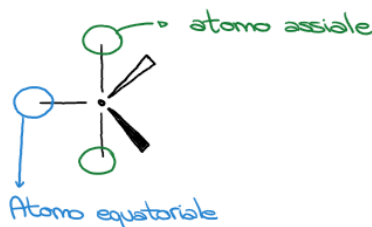
La forma geometrica dipende solamente dai legami s. Pertanto possiamo considerare le molecole con legami p come se possedessero solo legami s. Il volume occupato dagli elettroni dipende però dal numero di legami p, e conseguentemente ci si deve aspettare (e si osserva sperimentalmente) una diminuzione dell'angolo che si trova opposto al legame p.

### Influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame

A parità di atomo centrale (A), all'aumentare dell'elettronegatività degli atomi terminali (X) le coppie elettroniche di legame risultano maggiormente delocalizzate sugli atomi terminali (X). Pertanto, maggiore sarà la loro delocalizzazione verso l'atomo X, minore sarà la loro repulsione reciproca e quindi l'angolo diminuisce.

### Non equivalenza tra posizioni assiali ed equatoriali

Le posizioni equatoriali ed assiali non sono equivalenti in molecole quali PF<sub>5</sub> o PCl<sub>5</sub>. Infatti l'interazione tra coppie elettroniche di legame in posizione equatoriale risulta inferiore rispetto alla situazione assiale. Pertanto ci si aspetta e si osserva) una diminuzione della lunghezza di legame in posizione equatoriale e un aumento della lunghezza di legame in posizione assiale. La non equivalenza delle posizioni assiali ed equatoriali è visibile quando sono presenti atomi terminali X differenti.



### Limiti della teoria VSEPR

La teoria VSEPR permette spesso di predire la corretta geometria delle coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale in numerose molecole, ioni o composti semplici. Essa però fallisce quando cresce la complessità delle molecole (composti organici e biologici). Inoltre, va ricordato che le molecole non sono entità statiche, ma sono presenti tutta una serie di moti termici che possono portare a fenomeni di scambio tra posizioni assiali ed equatoriali.

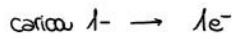
#### Durante gli esercizi:

1. Si determina l'atomo centrale (e di conseguenza quelli terminali)
2. Per contare tutte le coppie strutturali si considerano gli elettroni di valenza dell'atomo centrale e gli elettroni coinvolti nei legami degli atomi terminali e considerare l'eventuale carica ionica.
3. Individuare la configurazione ibridizzata utilizzando lo schema AX<sub>m</sub>E<sub>n</sub> e quindi la disposizione spaziale delle coppie
4. Disporre le coppie di legame e le coppie solitarie in modo da minimizzare la repulsione.
5. Applicare la teoria di “Valence Bond” per descrivere il legame chimico.

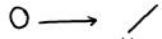
Esercizio:



azoto atomo centrale



$\left. \begin{array}{l} \text{N} \rightarrow 5e^- \\ \text{carica } 1^- \rightarrow 1e^- \end{array} \right\} \oplus = 6e^- \Rightarrow 3 \text{ coppie strutturali}$



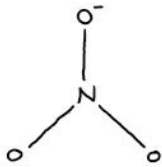
l'ossigeno non conta QUANDO È TERMINALE!  
perché contiamo contributi elettronici:

O forma 2 legami

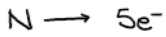
$\Rightarrow$  da  $2e^-$  ma uno di questi  $e^-$  ed un  $e^-$  dell'altro atomo sono del legame  $\pi$

aurei:  $2e^- - 2e^- = 0$

Il sistema sarà  $\text{AX}_3$  ed avrà geometria delle c.s. TRIGONALE PLANARE:

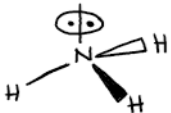


Esercizio:



$\left. \begin{array}{l} \text{N} \rightarrow 5e^- \\ \text{H} \rightarrow 3 \cdot 1e^- \end{array} \right\} \oplus = 8e^- \Rightarrow 4 \text{ coppie s.}$

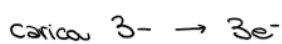
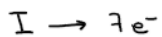
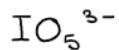
Il sistema sarà  $\text{AX}_3\text{E}$  ed avrà geometria delle c.s. TETRAEDRICA



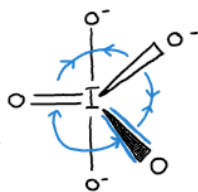
Il doppietto libero sta più vicino all'atomo centrale

$\Rightarrow$  gli H stanno più lontani dal doppietto e gli angoli si sfasano.

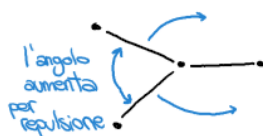
Esercizio:



$\left. \begin{array}{l} \text{I} \rightarrow 7e^- \\ \text{carica } 3^- \rightarrow 3e^- \end{array} \right\} \oplus = 10e^- \Rightarrow 5 \text{ coppie strutturali}$



dall'alto:



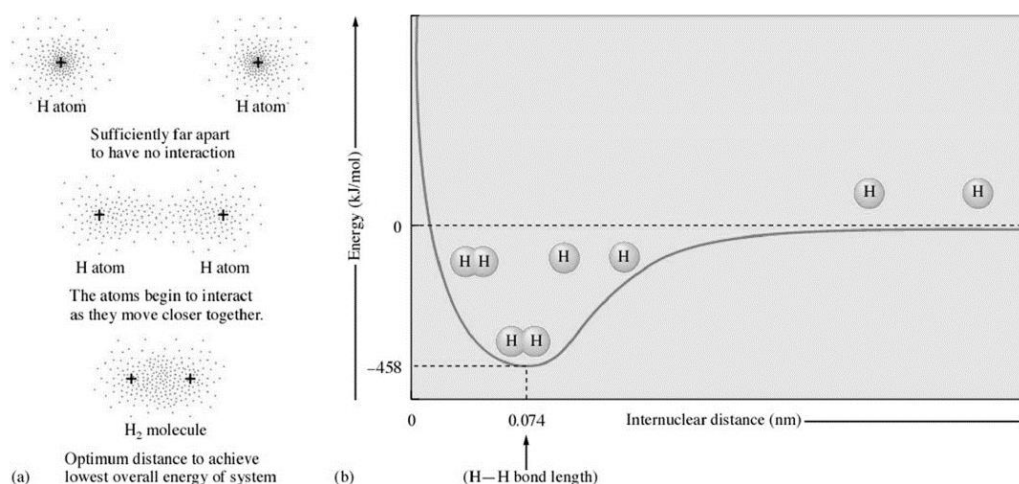
## Valence bond theory – teoria del legame di valenza

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

Postulati della teoria:

- Il legame fra due atomi si realizza mediante sovrapposizione di due opportuni orbitali atomici, uno per ciascun atomo. Nella maggioranza dei casi, si può assumere che i due orbitali che si sovrappongono per formare il cosiddetto orbitale di legame siano semioccupati, cioè contengano un elettrone ciascuno
- Nell'orbitale di legame che si viene a formare si vengono così a trovare due elettroni con spin antiparallelo.

### Energia nella formazione di un legame H-H



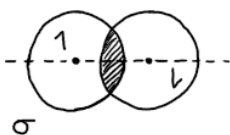
### Principio della massima sovrapposizione

Visto che ciò che tiene uniti due atomi è la densità elettronica che si viene a formare fra essi in seguito alla sovrapposizione di orbitali atomici, è naturale pensare che la forza di un legame sarà tanto maggiore quanto maggiore è la sovrapposizione fra i due orbitali. In generale solo alcune coppie di orbitali atomici possono sovrapporsi in modo efficace:

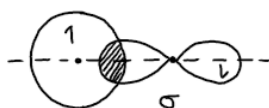
- Gli orbitali di tipo s hanno simmetria sferica e quindi la sovrapposizione fra due orbitali di tipo s non presenta vincoli direzionali.
- Un orbitale p e un orbitale s possono sovrapporsi in modo efficace solo quando l'orbitale s giace lungo l'asse che contiene i due lobi dell'orbitale p
- La sovrapposizione fra due orbitali di tipo p può avvenire in modo efficace se i due orbitali sono disposti lungo lo stesso asse.
- In tutti i casi appena visti (s-s, s-p e p-p lungo lo stesso asse), la densità elettronica è concentrata lungo l'asse di legame e presenta simmetria cilindrica: si parla in questo caso di legame  $\sigma$
- Due orbitali  $\pi$  possono sovrapporsi efficacemente anche in un altro modo, consistente nella sovrapposizione “laterale” dei rispettivi lobi. In tal modo, si ha un aumento di densità 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 densità elettronica è nulla. Si parla in questo caso di legame  $\pi$  e il piano sul quale la densità elettronica è nulla viene detto piano nodale
- Un legame di tipo  $\pi$  si può ottenere anche per sovrapposizione di un orbitale p con un orbitale d, opportunamente orientato.

### Sovrapposizione orbitali

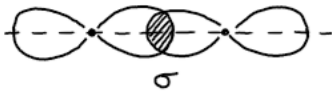
Tra due orbitali s si ha sovrapposizione e si forma un legame:



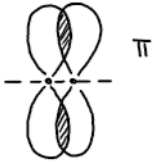
Tra un orbitale s ed un orbitale p, orientato sull'asse x, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



Tra due orbitali p, orientati sull'asse x, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



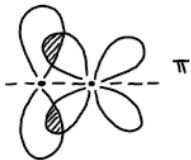
Tra due orbitali p, orientati sull'asse y, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



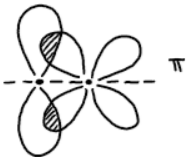
Tra due orbitali p, orientati sull'asse z, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



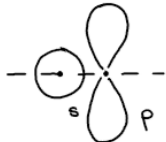
Tra due orbitali p, orientati sull'asse y, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



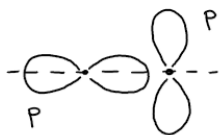
Tra un orbitale p, orientato sull'asse y, ed un orbitale d, si ha sovrapposizione e si forma un legame:



Tra un orbitale s e un orbitale p, orientato sull'asse y, non si ha sovrapposizione e si forma un legame:



Tra un orbitale p, orientato sull'asse x, e un orbitale p, orientato sull'asse y, non si ha sovrapposizione e si forma un legame:



## Orbitali ibridi

L'ibridazione degli orbitali è 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. 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 (ricordiamo che gli orbitali sono funzioni matematiche) per dare origine a cosiddetti orbitali ibridi. In base alla configurazione elettronica è possibile prevedere il numero di legami che possono essere formati da un determinato elemento.

La giustificazione di ciò poggia sulla proprietà 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, tenendo conto che il numero di orbitali ibridi è sempre uguale al numero di coppie strutturali considerato per ottenere la geometria molecolare.

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

I principali tipi di ibridazione sono:

1. **sp** due orbitali ibridi orientati a  $180^\circ$
2. **sp<sup>2</sup>** tre orbitali ibridi con geometria trigonale planare
3. **sp<sup>3</sup>** quattro orbitali ibridi con geometria tetraedrica
4. **sp<sup>3</sup>d** cinque orbitali ibridi con geometria bipiramidale trigonale
5. **sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>** sei orbitali ibridi con geometria ottaedrica

L'impiego di orbitali ibridi porta generalmente alla formazione di legami  $\sigma$ . Nell'ibridazione di tipo sp, solo uno dei tre orbitali p viene utilizzato. Rimangono così due orbitali p puri orientati perpendicolarmente fra loro e rispetto all'asse degli ibridi sp.

Analogamente, nell'ibridazione di tipo sp<sup>2</sup> "avanza" un orbitale p puro, orientato perpendicolarmente rispetto al piano dei tre orbitali ibridi sp<sup>2</sup>. Questi orbitali p puri possono venire impiegati per la formazione di legami  $\pi$  mediante sovrapposizione con orbitali di opportuna simmetria sull'altro atomo implicato nel legame, secondo lo schema di sovrapposizione laterale prima citato.

Può accadere che per la formazione dei legami p ci siano diverse possibilità: in questo caso, la molecola sarà descritta con varie strutture di risonanza che differiscono solo per lo schema dei legami  $\pi$  (risonanza  $\pi$ ).

Teniamo conto che affinché possa avvenire l'ibridizzazione, è necessario che gli orbitali da combinare abbiano energie poco diverse tra di loro: ciò significa che l'impiego degli orbitali d è possibile solo a partire dagli elementi del terzo periodo.

Durante gli esercizi:

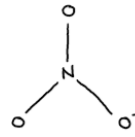
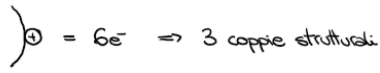
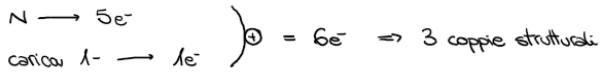
1. Determinare la geometria delle coppie strutturali intorno all'atomo centrale con la teoria VSEPR e in base a tale geometria determinare l'ibridazione necessaria.
2. Rappresentare la configurazione elettronica di ciascun atomo nella molecola con lo schema a caselle
3. Per quanto riguarda l'atomo centrale, 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  $\sigma$  formati dall'atomo centrale
  - Saranno necessari tanti orbitali p o d puri semioccupati quanti sono i legami  $\pi$  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  $\pi$

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

1. Descrivere la formazione dei legami  $\sigma$  e  $\pi$  mediante sovrapposizione degli opportuni orbitali sull'atomo centrale e sugli atomi terminali; le coppie elettroniche in ogni orbitale di legame così formato debbono avere spin antiparalleli
2. Quando per la formazione dei legami  $\pi$  esistono più possibilità fra loro equivalenti, la molecola deve essere descritta da tutte le corrispondenti forme di risonanza
3. Infine, si possono schematizzare gli orbitali presenti sui vari atomi ed evidenziare lo schema di sovrapposizione  $\sigma$  e  $\pi$

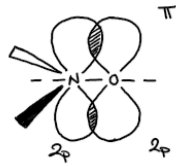
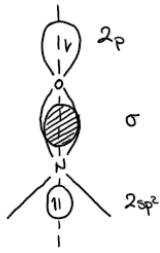
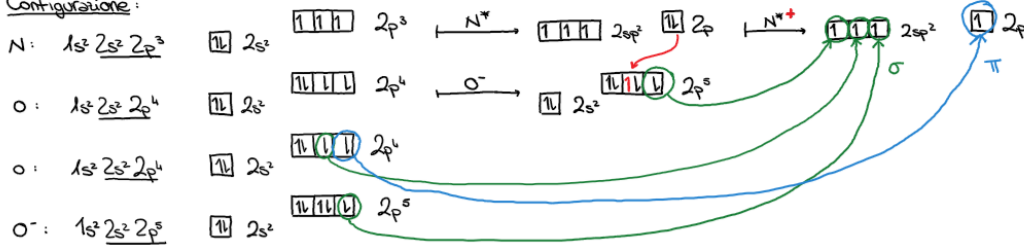


Esercizio

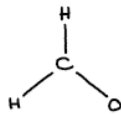
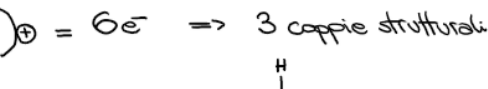


sistema:  $\text{AX}_3$   
geometria c.s.: trigonale planare

Configurazione:

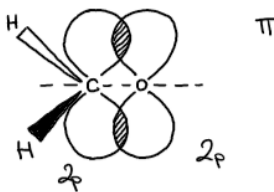
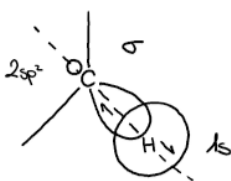
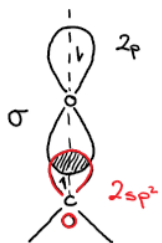
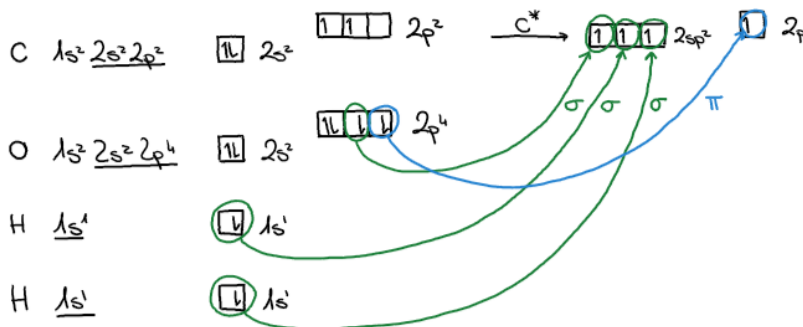


Esercizio



sistema:  $\text{AX}_3$   
geometria c.s.: trigonale planare

Configurazione:



# Teoria degli Orbitali Molecolari

La teoria degli orbitali molecolari, indicata con MO si basa sul presupposto che gli elettroni possano essere rappresentati da funzioni d'onda  $\Psi$ , dette orbitali molecolari. Questi orbitali molecolari sono policentrici; ossia non appartengono al nucleo del singolo atomo, come abbiamo considerato fino ad ora, ma ai nuclei di tutti gli atomi formanti la molecola. Quindi, gli orbitali che immaginavo per un atomo possono essere immaginati come delocalizzati su tutta la molecola (magari più propensi verso un atomo piuttosto che ad un altro). Il quadrato della funzione d'onda  $\Psi^2$  rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto dello spazio. Poiché una molecola è un sistema complesso nel quale sono presenti almeno due nuclei e un certo numero di elettroni associati, la determinazione delle funzioni d'onda è possibile solo tramite metodi approssimati. Uno dei metodi più usati è il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici, abbreviato come metodo **LCAO** ossia **Linear Combination of Atomic Orbitals**.

Si ottiene che gli orbitali molecolari, espressi da funzioni lineari, sono composizioni lineari (somme e sottrazioni) di orbitali atomici che fanno parte delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger.

Consideriamo una molecola di  $H_2$ :

Quando i due nuclei sono molto distanti, possiamo considerare il sistema costituito indifferentemente dall'atomo di idrogeno A e dal nucleo B o dall'atomo di idrogeno B e dal nucleo A. Se l'elettrone si trova nella regione vicina al nucleo A, le forze che agiscono su di esso sono dovute quasi esclusivamente a quel nucleo, per cui l'elettrone può essere descritto da una funzione d'onda  $\Psi_A$  che corrisponde all'orbitale 1s dell'atomo A isolato.

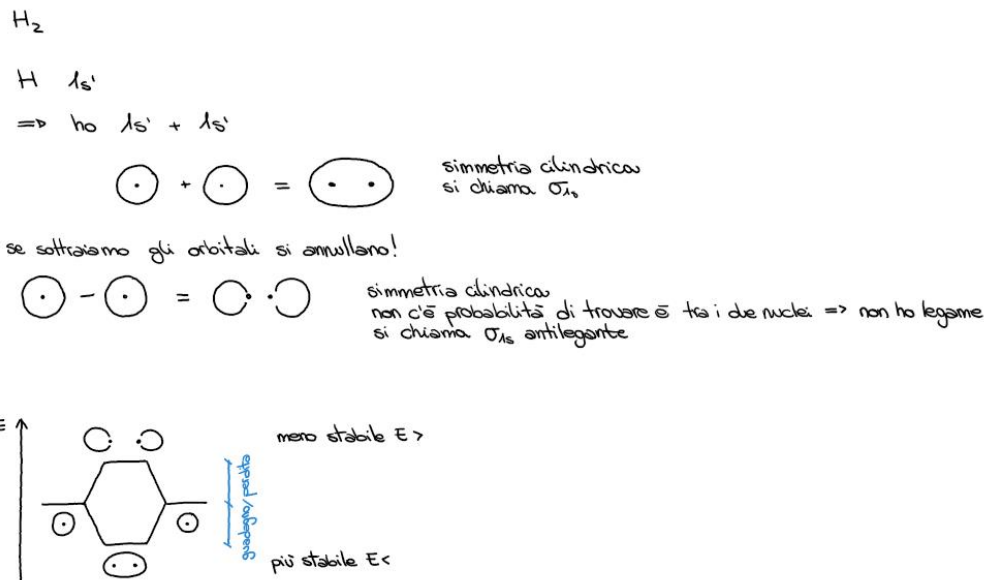
Quando i due nuclei cominciano ad avvicinarsi, l'elettrone interagisce con entrambi, per cui la funzione d'onda che lo descrive può essere ottenuta da una combinazione lineare delle funzioni d'onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ . Combinazione lineare che può avvenire tramite addizione o sottrazione delle due funzioni d'onda, quindi avremo:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= N (c_A \Psi_A + c_B \Psi_B) & \Psi_A &= \Psi_B & \Psi_+ &= N c_A (\Psi_A + \Psi_B) \\ \Psi_- &= N (c_A \Psi_A - c_B \Psi_B) & \Rightarrow c_A &= c_B & \Psi_- &= N c_A (\Psi_A - \Psi_B) \end{aligned}$$

La probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dipende dal quadrato della funzione d'onda, quindi:

$$\begin{aligned} \Psi_+^2 &= N [(c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)]^2 & \rightarrow & \text{orbitale di legame} \\ \Psi_-^2 &= N [(c_A \Psi_A - c_B \Psi_B)]^2 & \rightarrow & \text{orbitale di anti-legame} \end{aligned}$$

Se un elettrone occupa un orbitale  $\Psi_+$  si forma un legame stabile tra i due nuclei (infatti il legame crea orbitali con energia minore rispetto a quella dei due nuclei separati  $\Rightarrow$  il processo è favorito energeticamente). Viceversa, l'orbitale  $\Psi_-$  prende il nome di orbitale di antilegame, poiché la presenza di un elettrone in questo orbitale favorisce la dissociazione della molecola. Nel caso dell'orbitale di antilegame è presente un piano nodale nel quale la probabilità di trovare l'elettrone è zero.



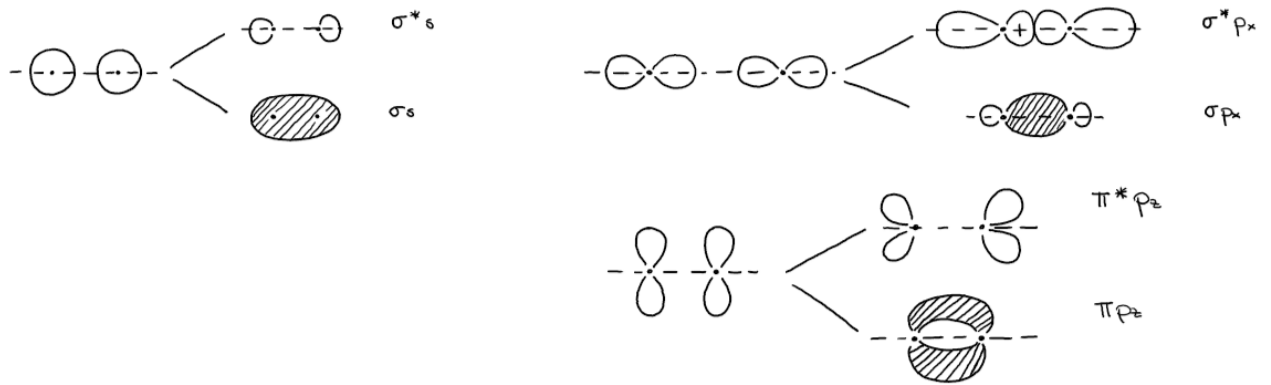
## Regole di combinazione degli orbitali molecolari

La combinazione lineare di due orbitali atomici permette di ottenere due orbitali molecolari che hanno energie rispettivamente maggiore e minore dell'energia degli orbitali atomici di partenza. Affinchè i due orbitali possano combinarsi è necessario che:

1. Le energie nei loro rispettivi atomi abbiano valori confrontabili
2. Che le due nuvole di carica degli orbitali si sovrappongano quanto più possibile.

Se queste condizioni non vengono soddisfatte gli orbitali atomici si combinano in minimo grado o non si combinano affatto.

Def: si definisce **ordine di legame** la semidifferenza tra il numero di elettroni che occupano gli orbitali di legame e il numero di elettroni



che occupano gli orbitali di antilegame:

$$\text{ordine di legame} = \frac{\text{numero di } e^- \text{ di legame} - \text{numero di } e^- \text{ di antilegame}}{2}$$

## Le soluzioni

Il termine **soluzione** va inteso come sinonimo di sistema omogeneo, cioè monofase, a più componenti solide, liquide o gassose. In pratica comunque il suo impiego corrente serve ad indicare quei sistemi omogenei a più componenti in fase liquida.

Definiamo, inoltre, **solvente** il componente presente in proporzione maggiore che, in conseguenza di ciò, stabilisce lo stato di aggregazione del sistema e definiamo **soluti** il componente presente in proporzione minore.

Quando, sciogliendo il soluto nel solvente, esso si deposita sul fondo non sciogliendosi, la quantità rimasta indisciolta viene chiamata **corpo di fondo**, mentre la soluzione sovrastante viene detta **soluzione satura**.

### Suddivisione delle soluzioni

In base allo stato di aggregazione del sistema si possono suddividere in

1. **Soluzioni gassose (miscele gassose)**  
Tutti i componenti si trovano in fase gassosa
2. **Soluzioni liquide**  
a loro volta suddivisibili, a seconda dello stato di aggregazione originario del soluto, in:
  - Di gas in liquidi
  - Di liquidi in liquidi o miscele liquide
  - Di solidi in liquidi
3. **Soluzioni solide**  
Tutti i componenti sono allo stato solido

### Rapporti quantitativi delle soluzioni

Si intende per **concentrazione** di una soluzione la quantità di un componente rispetto ad un altro. La concentrazione è una **grandezza intensiva**, indipendentemente cioè dalla massa e dal volume considerato.

$$\text{Molarità} \quad M = \frac{\text{moli soluto}}{\text{litri di soluzione}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

$$\text{Molalità} \quad m = \frac{\text{moli soluto}}{\text{kg solvente}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$$

$$\text{Frazione molare} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

Dove  $x_i=0$  indica che il componente non è presente

Dove  $x_i=1$  indica che il componente è l'unico della miscela

In generale, anche per soluzioni costituite da più di due componenti, la somma delle frazioni molari è 1.

$$\text{Massa percentuale} \quad \%m = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa soluzione}} * 100$$

$$\text{Volume percentuale} \quad \%V = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume soluzione}} * 100$$

La somma delle percentuali in peso dei soluti e del solvente è sempre uguale a 100 perché le masse sono additive. Questo non è sempre vero per le percentuali in volume, poiché i volumi non sono grandezze additive (si possono avere reazioni tra le componenti che producono un volume diverso dal risultato matematicamente atteso).

### Diluizione

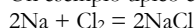
Addizione di solvente (nel caso della diluizione acqua) alla soluzione. Nella diluizione il n° di moli non cambia.

$$M_i V_i = M_f V_f$$

## Reazioni Redox

Def: Le **reazioni redox** sono reazioni in cui si ha un formale o effettivo trasferimento di elettroni tra specie chimiche

Un esempio tipico è la formazione del cloruro di sodio a partire da sodio e cloro:



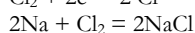
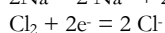
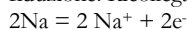
Il cloruro di sodio è un composto ionico: quando un atomo di sodio e uno di cloro si legano per formare NaCl, l'atomo di sodio perde un elettrone diventando ione  $\text{Na}^+$ ; l'elettrone perduto dall'atomo di sodio viene acquistato dall'atomo di cloro, che diventa pertanto l'anione  $\text{Cl}^-$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

Dalla definizione che abbiamo dato del numero di ossidazione si deduce facilmente che gli elettroni acquistati o persi (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.

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: cioè se qualche specie si ossida (cede elettroni), deve essere presente qualche altra specie che si riduce (acquista gli elettroni ceduti dalla specie che si è ossidata).

La specie che si ossida viene perciò detta **riducente**, perché, ossidandosi, riduce qualche altra specie; analogamente, la specie che si riduce viene detta **ossidante**, perché, riducendosi, ossida qualche altra specie.

Ogni reazione redox può essere scissa nella somma di due **semireazioni**: una semireazione di ossidazione e una semireazione di riduzione. Ricollegandoci all'esempio di prima avremo:



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

### 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

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  $\text{Cl}_2 / \text{ClO}_3^-$  e  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ : il  $\text{Cl}_2$  è il membro comune alle due coppie, essendo la forma ridotta della prima e la forma ossidata della seconda.

### Bilanciamento delle reazioni redox mediante scomposizione in semireazioni

1. Analizzare il numero di ossidazione degli elementi presenti
2. 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  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$ , a seconda che la reazione avvenga in ambiente acido o basico)
  - 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 è 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 così introdotte

## Forze Intermolecolari

Def: Le forze **intermolecolari** sono forze di natura elettrostatica che si esercitano fra molecole e/o ioni: sono generalmente molto meno intense delle forze di legame intramolecolari (cioè quelle che tengono uniti gli atomi di una molecola), ma determinano una serie di importanti proprietà macroscopiche della materia.

### Forze intermolecolari e stati di aggregazione

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, perché l'energia cinetica delle molecole di un gas è 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 così 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 è divenuta sufficientemente bassa da far sì che l'energia cinetica delle molecole non sia più 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 è 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 libertà di movimento. La struttura di un liquido rimane ampiamente disordinata. Se un liquido viene raffreddato, l'energia cinetica delle molecole diminuisce ulteriormente: ciò avviene fino a che l'energia cinetica delle molecole diventa piccola in confronto all'energia dovuta alle forze intermolecolari. A questo punto la libertà 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.

### Forze ione-dipolo

Sono generalmente le forze intermolecolari più 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 è l'idratazione degli ioni in soluzione acquosa. L'acqua è una molecola polare e come tale interagisce con gli ioni. Uno ione positivo verrà circondato da un certo numero di molecole di acqua orientate con l'atomo di ossigeno (sul quale è localizzata una frazione di carica negativa) verso lo ione; analogamente, uno ione negativo verrà circondato da molecole di acqua orientate con gli atomi di idrogeno (su cui è localizzata una frazione di carica positiva) verso lo ione.

Il processo di idratazione di uno ione è generalmente esotermico: ciò significa che l'idratazione favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica.

### Forze dipolo-dipolo

Dati due dipoli elettrici, l'estremità positiva di uno viene attratta dall'estremità negativa dell'altro e viceversa. Lo stesso tipo di interazione si ha fra molecole polari.

L'interazione dipolo-dipolo è esotermica: ciò significa che bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo è (in parte) il motivo per cui bisogna riscaldare (cioè 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 è 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 più intense. Sulla base di ciò, c'è 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 può instaurare anche fra molecole diverse e ciò spiega perché alcuni composti si sciolgono in acqua, mentre altri sono insolubili.

### Forze dipolo-dipolo indotto

Una molecola polare può 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. Ciò determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarità.

La molecola di ossigeno polarizzata interagisce con la molecola di acqua polare come abbiamo già descritto parlando delle interazioni dipolo-dipolo.

Le interazioni dipolo-dipolo indotto sono generalmente più deboli di quelle dipolo-dipolo, tuttavia, ad esempio, è grazie ad esse che molti gas apolari (come  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) mostrano una discreta solubilità in acqua.

La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarità per induzione si chiama **polarizzabilità**. Siccome l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilità con cui la nuvola elettronica viene deformata, è logico aspettarsi che la polarizzabilità aumenti all'aumentare delle dimensioni atomiche o molecolari. Infatti, quanto più gli elettroni sono distanti dal nucleo, tanto meno fortemente sono trattenuti da quest'ultimo e quindi tanto più facile sarà il loro spostamento sotto l'effetto di un campo elettrico.

### 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 è un solido a temperatura ambiente.

Anche le forze di dispersione dipendono dalla polarizzabilità di una specie chimica e quindi aumentano con le dimensioni atomiche o molecolari. Questo spiega come mai lo iodio è un solido, il bromo è un liquido e il cloro è un gas a temperatura ambiente.

Da sottolineare: in un certo composto o miscela di più composti possono essere contemporaneamente presenti tipi diversi delle interazioni intermolecolari elencate.

### Legame ad idrogeno

È un tipo di interazione dipolo-dipolo particolarmente intensa e si verifica quando un atomo di idrogeno, legato ad un atomo molto più elettronegativo, interagisce con una coppia solitaria di un altro atomo di questo tipo.

Nella maggior parte dei casi, si può avere formazione di legami idrogeno quando un atomo di idrogeno è legato a un atomo di N, O o F. Infatti, questi tre elementi hanno un'elettronegatività sufficientemente elevata e dispongono spesso di coppie solitarie nelle molecole in cui si trovano.

Il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà fisiche dell'acqua.

## Lo stato gassoso

I gas si presentano privi di forma e volume propri. Ciò significa che le particelle sono libere di muoversi in tutte le direzioni e quindi le interazioni tra di esse sono molto deboli.

Lo stato gassoso è caratterizzato da:

- **Volume**

L'unità SI del volume è il  $\text{cm}^3$  ma nell'uso comune è spesso usato il L.

- **Pressione**

È definita come rapporto tra una forza e l'unità di superficie. Nel sistema SI la pressione ha come unità di misura il Pascal (Pa) ossia  $\text{N}/\text{m}^2$ . Le unità usate nell'ambito chimico, invece, sono usate due unità: l'atmosfera (atm) e il torricelli (torr o mmHg). 1 torr o 1 mmHg equivalgono alla pressione esercitata da una colonna di Hg alta 1 mm.

Fattori di conversione:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

- **Temperatura**

Le unità utilizzate per misurare la temperatura sono i gradi celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), i kelvin (K) e i gradi fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ). Nella scala Celsius la temperatura di congelamento dell'acqua viene fissata a  $0^{\circ}\text{C}$  e quella di ebollizione a  $100^{\circ}\text{C}$ . Nella scala kelvin la temperatura di congelamento dell'acqua viene fissata a  $273,15\text{K}$  e quella di ebollizione viene fissata a  $373,15\text{K}$ . In entrambe le scale però, questo intervallo è suddiviso in 100 parti, quindi, un grado equivale ad  $1/100$  dell'intervallo stesso. Avremo che:

$$T(\text{K}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$$

Consideriamo la temperatura scritta come T in kelvin e scritta come t in gradi celsius.

Per quanto riguarda i gradi fahrenheit, la temperatura di congelamento dell'acqua è fissata a  $32^{\circ}\text{C}$ , mentre quella di ebollizione è fissata a  $212^{\circ}\text{F}$ . Un grado fahrenheit corrisponde ad  $1/180$  di questo intervallo. Pertanto:

$$T(\text{K}) = (^{\circ}\text{F} - 32) \cdot \frac{5}{9} + 273,15$$

Studieremo ora le leggi fondamentali dei gas ricavate sperimentalmente. Nonostante queste leggi siano ricavate da osservazione diretta della materia risultano rispettate solamente da gas avente condizioni immaginarie, rispondente a condizioni idealizzate dello stato gassoso.

Def: Definiamo **gas ideale** o **gas perfetto**, un gas le cui molecole possono essere considerate puntiformi (hanno volume trascurabile), identiche fra di loro ed indistinguibili. Tali molecole, inoltre, interagiscono tra loro e con le pareti del recipiente mediante urti perfettamente elastici (non vi è dispersione di energia cinetica durante gli urti). non devono sussistere forze di interazione a distanza tra le molecole del gas (le molecole si dicono non interagenti) ed il moto delle molecole è casuale e disordinato in ogni direzione.

In realtà, a meno di condizioni estreme (temperature molto basse o pressioni molto alte), il comportamento di un **gas reale** si discosta poco da quello del gas perfetto.

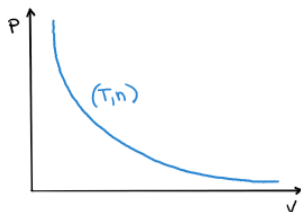
### Legge di Boyle

Robert Boyle mise sperimentalmente in evidenza la relazione che esiste tra volume e pressione quando la temperatura è costante, stabilendo che queste due grandezze sono inversamente proporzionali.

Legge: In una qualsiasi massa gassosa a temperatura costante, il prodotto della pressione per il volume è costante.

$$P \cdot V = \text{cost} \quad (T, n)$$

Dove la scrittura (T,n) sta ad indicare che la relazione scritta è valida solo a temperatura ed a numero di moli costante.



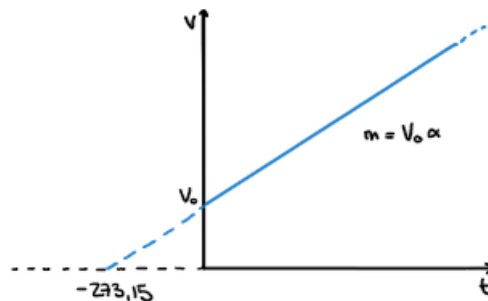


### Leggi di Charles-Gay Lussac

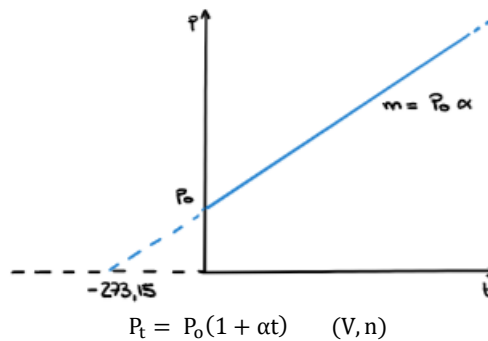
Prima legge: Il volume di una massa di qualsiasi gas mantenuto a pressione costante, aumenta (o diminuisce) di  $1/273,15$  del suo valore iniziale  $V_0$ , in conseguenza dell'aumento (o della diminuzione) di un grado di temperatura.

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (P, n)$$

Dove  $V_t$  rappresenta il volume del gas alla temperatura  $t$ ,  $V_0$  il volume iniziale (a  $0^\circ\text{C}$ ),  $\alpha = \frac{1}{273,15}$  ed è chiamata **costante di dilatazione termica** ed i simboli  $(P, n)$  indicano che la relazione vale per gas a pressione e numero di moli costanti.



Seconda legge: La pressione esercitata da una massa di qualsiasi gas mantenuto a volume costante, aumenta (o diminuisce) di  $1/273,15$  del suo valore iniziale  $P_0$ , in conseguenza dell'aumento (o della diminuzione) di un grado di temperatura.



$$P_t = P_0(1 + \alpha t) \quad (V, n)$$

Dove  $P_t$  rappresenta il volume del gas alla temperatura  $t$ ,  $P_0$  il volume iniziale (a  $0^\circ\text{C}$ ),  $\alpha = \frac{1}{273,15}$  ed è chiamata **costante di dilatazione termica** ed i simboli  $(V, n)$  indicano che la relazione vale per gas a volume e numero di moli costanti.

### Legge di Avogadro

Secondo Avogadro il volume di un gas dipende, a parità di pressione e temperatura, unicamente dal numero di particelle presenti.

$$V = C * n$$

### Equazione di stato dei gas ideali

Se si vuole conoscere la relazione che lega contemporaneamente volume, pressione e temperatura bisogna combinare opportunamente la legge di Boyle e le due leggi di Charles-Gay Lussac fino ad ottenere:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

dove tramite opportune considerazioni sulle grandezze al loro stato iniziale si ricava  $\frac{P_0 V_0}{T_0} = R$  e generalizzando l'equazione ad un numero  $n$  di moli si ottiene:

$$\begin{array}{c}
 P \quad V \quad = \quad n \quad R \quad T \\
 \downarrow \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\
 \text{atm} \quad \text{L} \quad \quad \quad \text{moli} \quad \quad \text{Kelvin} \\
 \text{COSTANTE UNIVERSALE GAS} \\
 R = 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \quad (= 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}})
 \end{array}$$

### Miscela di gas – legge di Dalton

Precedentemente abbiamo parlato di leggi riferite a singole componenti gassose, ma spesso si presenta il caso di miscele composte da diversi gas. Nel caso di miscela la cui pressione totale sarà indicata con  $P$ , è utile definire anche la **pressione parziale ( $p$ )**, caratteristica di ogni singolo componente. Pare chiaro che la pressione totale è uguale alla sommatoria delle pressioni parziali di ogni componente.

$$\text{Componente } i\text{-esima: } p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$P = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V} \sum_i n_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = x_i$$

$$\Rightarrow \frac{p_i}{P} = x_i \quad \Rightarrow p_i = P \cdot x_i$$

$$\text{ma } 0 < x_i < 1 \Rightarrow p_i \leq P$$

## Equilibri di Fase & Le Chatelier

Def: Per **fase** intendiamo una porzione di materia omogenea in ogni sua parte.

Gli stati della materia liquido, solido e gas sono considerati fasi, al variare di temperatura e pressione, si trasformano l'uno nell'altro.

Questa trasformazione è chiamata **transizione di fase**. Le principali transizioni di fase sono:

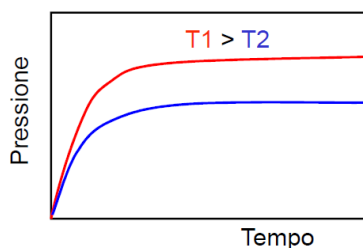
- **Fusione**  
Passaggio dallo stato  
Richiede dispendio energetico
- **Solidificazione**  
Passaggio dallo stato  
Cede energia
- **Evaporazione**  
Passaggio dallo stato  
Richiede dispendio energetico
- **Condensazione**  
Passaggio dallo stato  
Cede energia
- **Sublimazione**  
Passaggio dallo stato  
Richiede dispendio energetico
- **Deposizione (brinamento)**  
Passaggio dallo stato  
Cede energia

Come abbiamo visto nell'elenco, i passaggi di stato sottintendono una variazione di energia in quanto si ha rottura o formazione di legami tra le molecole. L'energia è fornita tramite trasmissione di calore.

### Equilibrio liquido-vapore

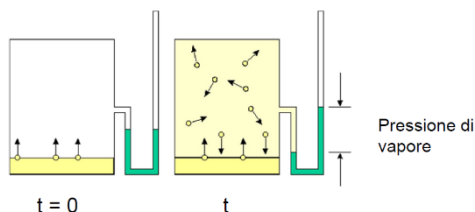
Poniamo dell'acqua in un recipiente chiuso in cui è stato fatto preventivamente il vuoto. Manteniamo il sistema così ottenuto a temperatura costante. Con un manometro misuriamo come la pressione all'interno del recipiente varia nel tempo: la pressione aumenta dal valore nullo fino ad un valore determinato, e poi rimane costante. In tali condizioni, il sistema si trova in uno stato di equilibrio termodinamico.

La pressione osservata nel recipiente in condizioni di equilibrio è dovuta ad una parte dell'acqua liquida che è evaporata e viene detta pressione di vapore. La pressione di vapore dipende dalla temperatura a cui viene mantenuto il recipiente: maggiore è la temperatura, e maggiore è il valore finale della pressione di vapore. Per ogni valore di temperatura, esiste un corrispondente valore di pressione di vapore all'equilibrio.



È 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.

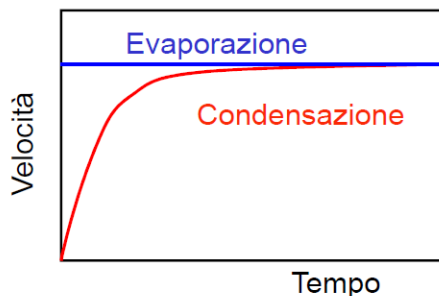
È importante realizzare che le molecole non hanno tutte la stessa energia: le energie molecolari sono distribuite statisticamente attorno ad un valore medio, determinato dalla temperatura a cui l'esperimento viene condotto.



Per questo motivo, alcune delle molecole alla superficie del liquido hanno energia sufficiente per sfuggire alle forze di attrazione intermolecolari e passare così nella fase vapore. Il numero di molecole che evaporano per unità di tempo rappresenta la **velocità di evaporazione**: tale velocità dipende dalla temperatura ed è 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 probabilità che ciò avvenga è proporzionale alla concentrazione di molecole nella fase gassosa e quindi alla pressione, dato che  $n/V = P/RT$  e  $T = \text{cost.}$

Quindi, man mano che l'acqua evapora, la pressione della fase gassosa aumenta e così pure la velocità di condensazione. Si raggiunge necessariamente la situazione in cui la velocità di condensazione eguaglia quella di evaporazione. In tale situazione, nell'unità di tempo, il numero di molecole che evaporano è 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 ( $P = nRT / V$ ). Questo è lo stato di equilibrio che si osserva macroscopicamente. La descrizione molecolare dell'equilibrio liquido-vapore illustra un concetto fondamentale della chimica: **l'equilibrio dinamico**.



Quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, le trasformazioni non si sono fermate, ma continuano alla stessa velocità in direzioni opposte: nel caso dell'equilibrio liquido-vapore, si osserva che la pressione nel recipiente non varia più col tempo, ma ciò non significa che il passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa si è arrestato; invece, evaporazione e condensazione continuano ad avvenire incessantemente, ma alla medesima velocità.

La natura dinamica (e non statica) dell'equilibrio chimico fa sì 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?

All'equilibrio, la velocità di condensazione era uguale a quella di evaporazione. L'aumento di volume provoca una diminuzione della pressione e della concentrazione nella fase vapore ( $n/V = P/RT$ ). Ciò, a sua volta, provoca una diminuzione della velocità di condensazione (mentre la velocità di evaporazione non varia, dipendendo solo dalla temperatura).

Il sistema non è più all'equilibrio: nell'unità di tempo, il numero di molecole che condensano è minore di quello delle molecole che evaporano. In tale situazione si avrà un passaggio netto di molecole dalla fase liquida a quella vapore e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) aumenterà nel tempo.

D'altro canto, l'aumento della concentrazione nella fase vapore provocherà un'accelerazione del processo di condensazione (la cui velocità è proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa). La velocità di condensazione (e la pressione) aumenterà nel tempo finché raggiungerà nuovamente il valore della velocità di evaporazione: a questo punto il sistema è di nuovo all'equilibrio.

In modo perfettamente analogo possiamo descrivere ciò che avviene se, mentre il sistema si trova in condizione di equilibrio, improvvisamente riduciamo il volume abbassando il pistone. Questa volta, la diminuzione di volume provoca un improvviso aumento della pressione e della concentrazione nella fase vapore ( $n/V = P/RT$ ). Ciò, a sua volta, provoca un aumento della velocità di condensazione (mentre la velocità di evaporazione resta sempre costante, perché la temperatura è costante). Il sistema non è più all'equilibrio: nell'unità di tempo, il numero di molecole che condensano è maggiore di quello delle molecole che evaporano. In tale situazione si avrà un passaggio netto di molecole dalla fase vapore a quella liquida e la concentrazione nella fase vapore (e la pressione) diminuirà nel tempo. La diminuzione della concentrazione nella fase vapore provocherà un rallentamento del processo di condensazione (la cui velocità è proporzionale alla concentrazione nella fase gassosa). La velocità di condensazione (e la pressione) diminuirà nel tempo finché raggiungerà nuovamente il valore della velocità di evaporazione e a questo punto il sistema è nuovamente all'equilibrio.

La semplice descrizione dell'equilibrio liquido vapore ora vista spiega anche la dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura. Si è visto che la velocità di evaporazione dipende solo dalla temperatura ed è connessa con l'energia cinetica posseduta dalle molecole del liquido: maggiore è la temperatura, maggiore è l'energia cinetica media delle molecole e maggiore sarà il numero di molecole che riescono ad abbandonare la superficie del liquido nell'unità di tempo. Si è anche visto che l'equilibrio viene raggiunto quando la velocità 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 più elevata, l'energia cinetica media delle molecole nella fase liquida aumenta e di conseguenza aumenta la frazione di molecole che, nell'unità di tempo, passano nella fase vapore: subito dopo l'innalzamento della temperatura la velocità di evaporazione è quindi maggiore della velocità di condensazione. La concentrazione di molecole d'acqua nella fase vapore aumenta (perché, nell'unità 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 velocità di condensazione ( $v_{\text{cond}} \propto n/V = P/RT$ ): la velocità di condensazione (e la pressione) continua ad aumentare fino a che raggiunge il valore (più elevato a causa dell'aumento di temperatura) della velocità di evaporazione. A questo punto il sistema ha raggiunto un nuovo stato di equilibrio e la pressione del vapore è aumentata.

In modo identico si discute la reazione del sistema in oggetto ad un repentino abbassamento della temperatura. In questo caso, la velocità di evaporazione diventa improvvisamente minore della velocità di condensazione. Ciò implica che si abbia un passaggio netto di molecole di acqua dalla fase vapore alla fase liquida. D'altro canto, ciò porta a una diminuzione della concentrazione nella fase vapore e quindi ad una diminuzione della velocità di condensazione: questo processo continua fino a che, necessariamente, la velocità di condensazione ridiventa uguale a quella di evaporazione. Il sistema è di nuovo all'equilibrio e la pressione del vapore è diminuita.

### Principio di Le Chatelier

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 è utilissimo perché 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 è quello di produrre una certa quantità di vapore per occupare lo spazio addizionale restando disponibile. In effetti abbiamo visto prima che questo è proprio ciò che avviene.

Se la perturbazione è un aumento di temperatura, ciò 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. Ciò può avvenire se una certa quantità di liquido evapora (infatti, il processo di evaporazione è endotermico).

Ritroviamo così 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 è quello di condensare una parte del vapore “per ridurre l'affollamento causato dallo spazio ridotto”: ciò è in accordo con le conclusioni a cui eravamo precedentemente arrivati.

Se, infine, la perturbazione consiste in una diminuzione di temperatura, ciò significa che del calore viene trasferito dal sistema all'ambiente circostante. Il principio di Le Chatelier prevede che il sistema tenderà a produrre del calore per contrastare la perdita dovuta alla perturbazione. In accordo con le precedenti considerazioni, si prevede la condensazione di una certa quantità di vapore (la condensazione è 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  $P$  e  $T$  così 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. Continuando a diminuire la temperatura del termostato, si arriverà al punto in cui l'acqua appena introdotta ghiaccia. Anche in questo caso, tuttavia, parte dell'acqua solida evaporerà 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 più 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. Chiaramente questo secondo ramo di curva si ottiene come continuazione del primo (semplicemente, a un certo punto, l'acqua introdotta nel recipiente non resta più 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. 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 troverà dell'acqua liquida e del ghiaccio, mentre il resto del recipiente sarà 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 diminuirà 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 velocità di condensazione: ne segue che la pressione dell'acqua gassosa all'interno del cilindro non resta al valore aumentato, ma tenderà a diminuire poiché si avrà 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 condenserà. A questo punto la pressione esterna sarà bilanciata dalla pressione esercitata dalle fasi condensate (liquida e solida) e tutta l'acqua gassosa sarà scomparsa. Se ora aumentiamo ancora la pressione, osserveremo che tutto il ghiaccio si scioglierà e rimarrà 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'è più perché il pistone è 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.

I tre rami di curva sul piano  $P$ - $T$  ottenuti in questo esperimento costituiscono quello che si chiama un **diagramma di fase**, cioè, 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 può esistere una sostanza.

(Nel caso più 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) può 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**.

In generale, l'ebollizione è una transizione dalla fase liquida a quella vapore quando la pressione di vapore del liquido è uguale o maggiore della pressione esterna. Mentre nell'evaporazione solo le molecole della superficie del liquido passano in fase vapore, nell'ebollizione accade che tutte le molecole del liquido (anche quelle che si trovano al di sotto della superficie) passano in fase vapore: ciò si manifesta con la formazione di bolle di vapore nella massa del liquido. La formazione delle bolle è dovuta proprio al fatto che la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna: infatti, affinché una bolla possa formarsi e crescere, bisogna che la pressione

del vapore al suo interno sia uguale alla pressione esterna, che è uguale a quella atmosferica (più il piccolo contributo dovuto al peso del liquido soprastante).

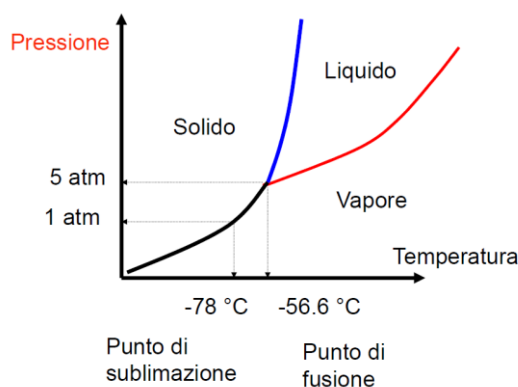
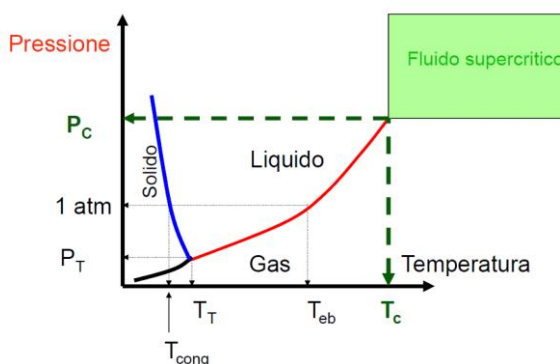


DIAGRAMMA FASI CO<sub>2</sub>

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 è detta **pressione critica**. Per temperature maggiori della temperatura critica, l'energia cinetica delle molecole è talmente elevata che non esiste più 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 è 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**.



$P_T = 4.58 \text{ torr}$   
 $T_T = 0.098 \text{ °C}$

$T_{eb} = 100 \text{ °C}$   
 $T_{cong} = 0 \text{ °C}$

DIAGRAMMA FASI H<sub>2</sub>O

Nella maggior parte dei composti, la curva solido-liquido ha una pendenza positiva. Tale pendenza è razionalizzabile sulla base del fatto che, per la maggior parte dei composti, la fase solida ha una densità 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 provocherà la scomparsa della fase che, a parità di massa, occupa il maggior volume, cioè la fase meno densa. Quindi, nella maggior parte dei casi, sarà la fase liquida a scomparire e ciò spiega la pendenza positiva della curva. L'acqua costituisce un'eccezione a questo comportamento, presentando una curva di equilibrio solido-liquido con pendenza negativa: cioè il ghiaccio fonde per compressione. Ciò si spiega con il legame idrogeno, che nell'acqua è particolarmente forte ed importante. A causa delle forti interazioni idrogeno, la struttura del ghiaccio è molto aperta (cioè nel ghiaccio sono presenti molti "vuoti") e ciò fa sì che la densità del ghiaccio sia minore di quella dell'acqua liquida.

## Proprietà colligative

Def: Le **proprietà colligative** sono proprietà di soluzioni dipendenti solo dal numero di particelle distinte - molecole, ioni o aggregati supramolecolari - che compongono la soluzione e non dalla natura delle particelle stesse.

### Tensione di vapore – Legge di Raoult

Si è visto che, per un liquido puro, esiste una relazione che lega la pressione di vapore alla temperatura (la pressione di vapore in equilibrio con il suo liquido a una data temperatura, il ramo di curva che separa la fase vapore da quella liquida nel diagramma di stato). Per una soluzione contenete un soluto non volatile, la pressione di vapore di equilibrio non dipende più solo dalla temperatura, ma anche dalla concentrazione del soluto nella soluzione (la non volatilità del soluto assicura che la fase vapore contiene solo molecole di solvente).

Def: La **pressione di vapore** (o tensione di vapore) di una sostanza è la pressione esercitata dal vapore della sostanza sulla fase condensata (solida o liquida) della stessa sostanza quando tali fasi sono in condizioni di equilibrio termodinamico tra loro all'interno di un sistema chiuso, cioè in condizioni di vapore saturo.

Se inserisco un soluto che si solubilizza nella soluzione questo si dissocia in ioni presenti in tutta la soluzione (sia nella fase liquida che sulla superficie). Questi ioni dissociati non passano in fase gassosa e, dunque, rendono minore la superficie di scambio per le molecole di solvente che fanno più difficoltà a passare in fase gassosa. Quindi, per aggiunta di un soluto non volatile la pressione di vapore cambia e si ha:

$$P = P^{\circ} \cdot X_{\text{solvente}}$$

↙ tensione di vapore del solvente puro

LEGGES DI RAOULT.

Maggiore è la concentrazione di soluto, minore è la frazione molare del solvente puro e quindi la tensione di vapore complessiva. In generale, comunque, questo caso particolare della legge di Raoult è valido solo per soluzioni molto diluite. Una soluzione non ideale può deviare dalla legge di Raoult in modo positivo o negativo. Una deviazione in senso positivo indica che le interazioni tra molecole di soluto e molecole di solvente sono piuttosto deboli, e inferiori a quelle tra molecole di solvente e molecole di solvente. La presenza del soluto porta all'indebolimento delle interazioni tra le molecole del solvente e quindi ad una maggiore evaporazione. Una deviazione negativa indica forti interazioni tra molecole di soluto e solvente, maggiori rispetto a quelle solvente-solvente, e quindi porta ad una minore evaporazione.

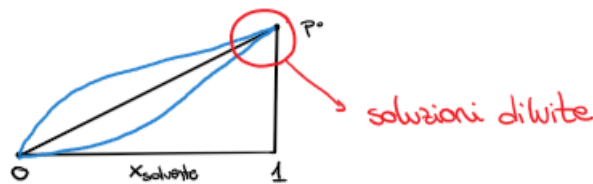


Grafico: In ordinata sono riportate le tensioni di vapore della soluzione e dei suoi componenti puri (in questo caso ho solo un componente), mentre in ascissa le loro frazioni molari. La retta nera obliqua indica il comportamento ideale del solvente puro calcolato tramite la legge di Raoult; le linee blu indicano, invece il comportamento reale del solvente. Come si può vedere per  $X_{\text{solvente}}$  tendente ad 1 il comportamento della soluzione calcolato tramite la legge tende in modo stretto al comportamento reale.

Caso generale della Legge di Raoult per due componenti A e B:

$$P = P_A + P_B = P_{0A} \cdot X_A + P_{0B} \cdot X_B$$

Se si mescolano due liquidi volatili per formare una soluzione, e non vi è sviluppo di calore, la soluzione è ideale ed entrambi i componenti seguono la legge di Raoult nell'intero intervallo di concentrazioni.

$$P_1 = x_1 P_1^0 \text{ e } P_2 = x_2 P_2^0$$

La pressione di vapore della soluzione è semplicemente la somma delle pressioni parziali dei due componenti volatili (legge di Dalton).

$$P_T = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0$$

Calcoliamo il comportamento di una soluzione avente due componenti volatili, ad esempio Benzene e Toluene.

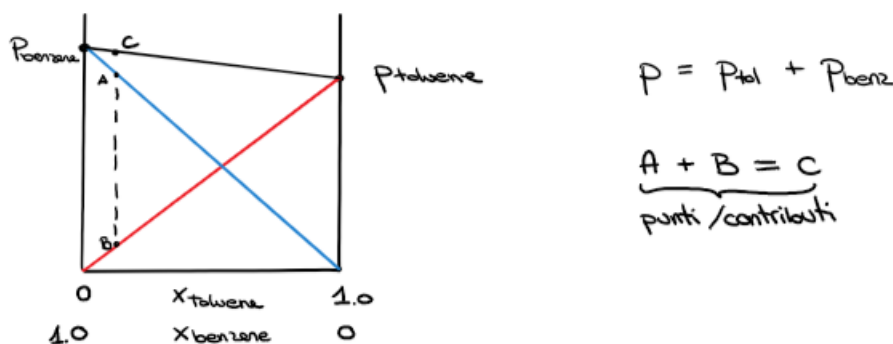


Grafico: Rappresentazione grafica della legge di Raoult. Dove la retta blu rappresenta la pressione parziale del benzene al variare della frazione molare e quella rossa rappresenta la pressione parziale del toluene al variare della frazione molare. Per ogni valore A di  $X_{benzene}$  e B di  $X_{toluene}$  si può ricavare il valore C (rappresentante la pressione della soluzione nel dato equilibrio, caratterizzato dai valori A e B). In questo modo si ricava la retta nera, rappresentante la pressione totale della soluzione.

Un altro modo per rappresentare la legge di Raoult è quello di riportare la temperatura di inizio ebollizione della soluzione e quella di inizio condensazione del vapore in funzione delle frazioni molari dei componenti.

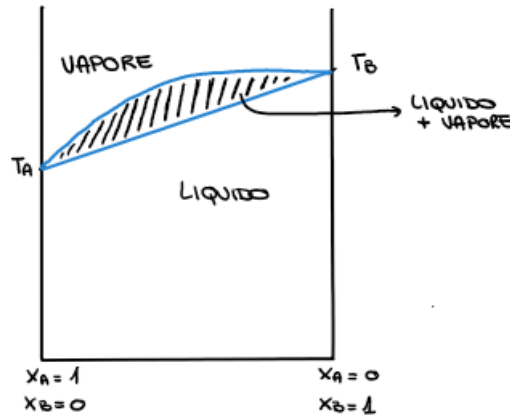
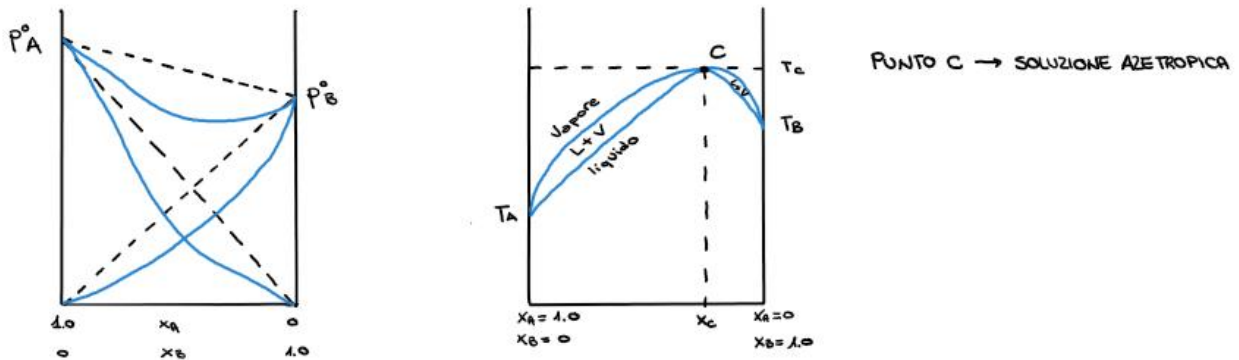
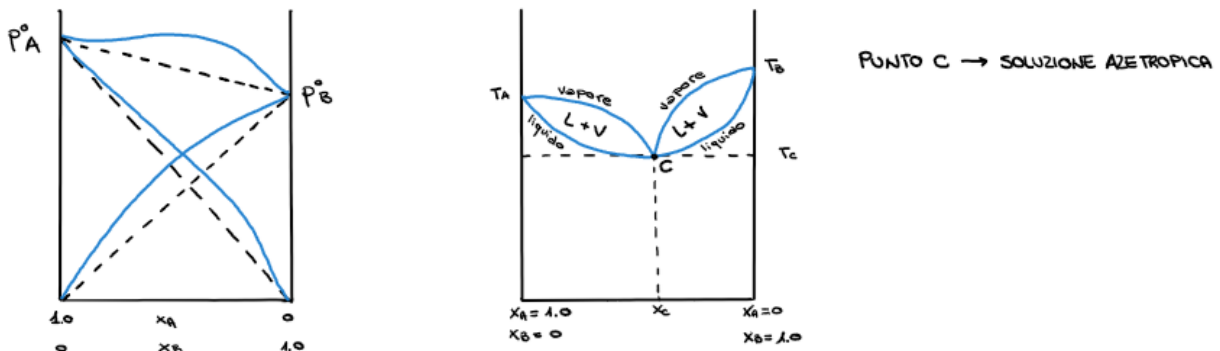


Grafico:  $T_A$  e  $T_B$  rappresentano le temperature di ebollizione dei componenti A e B puri alla pressione P. Il diagramma è diviso in tre parti: la parte inferiore rappresenta il campo di stabilità della fase liquida, la parte superiore quello della fase vapore e la parte intermedia circoscritta quello dell'equilibrio liquido-vapore.

Deviazione negativa alla legge di Raoult



Deviazione positiva alla legge di Raoult



Soluti volatili e non volatili

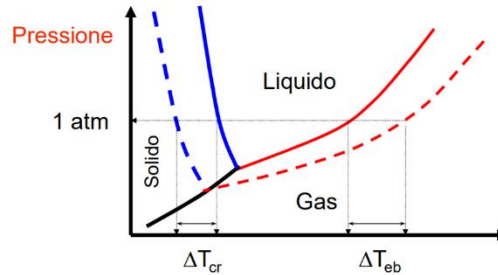
- Def: Una sostanza è detta **volatile** quando la tensione di vapore a condizioni ordinarie è elevata
- Def: Una sostanza è detta **non volatile** quando la tensione di vapore a condizioni ordinarie è bassa.
- Def: Definiamo **volatilità** la propensione di una sostanza a passare allo stato gassoso



**Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico**

Il fatto che la tensione di vapore di un liquido puro si modifichi per effetto dell'aggiunta di un soluto (la tensione di vapore della soluzione è più bassa di quella del solvente), a tutte le temperature, ha come effetto la modifica del diagramma di stato del solvente puro che subisce uno shift verso il basso.

Possiamo notare che il campo di stabilità dello stato liquido risulta allargato e il campo di stabilità dello stato vapore (gas) e dello stato solido si restringono:



Infatti, per conseguenza dello shift, l'intersezione della retta P = 1 atm con la nuova curva di equilibrio liquido-vapore avviene ad una temperatura più elevata della temperatura normale di ebollizione del solvente puro e l'intersezione della retta P = 1 atm con la curva di equilibrio solido-liquido avviene ad una temperatura più bassa di quella del solvente puro. Quindi si ha un innalzamento del punto di ebollizione, detto **innalzamento ebullioscopico**, ed un abbassamento del punto di fusione, detto **abbassamento crioscopico**.

Si avrà che, per l'innalzamento ebullioscopico:

$$\Delta T = T_{eb \text{ soluzione}} - T_{eb \text{ solvente puro}}$$

↳  $T_{eb \text{ acqua}} = 100$

$$= K_{eb} \cdot m \cdot (i)$$

↳ costante ebullioscopica (caratteristica del solvente)

↳ m: molalità (effettiva se non scrivo b i)

↳ i: coefficiente di Van't-Hoff

e per l'abbassamento crioscopico:

$$\Delta T_c = T_c \text{ solvente puro} - T_c \text{ soluzione} = K_{cr} \cdot m \cdot (i)$$

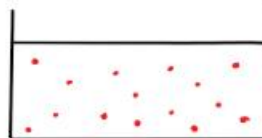
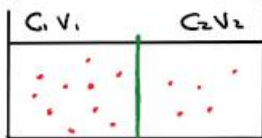
↳ costante crioscopica

Le due costanti (ebullioscopica e crioscopica) sono caratteristiche per ogni solvente.

**Osmosi e Pressione Osmotica**

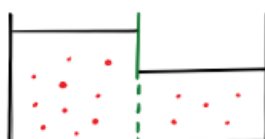
Se mettiamo a contatto due soluzioni di un soluto a diversa concentrazione, esse si mescolano e la concentrazione di soluto nella soluzione risultante è data dalla formula:

$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$



raggiungo la stessa concentrazione  
x spostamento molecole soluto

Ma 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, le due soluzioni tenderanno sempre a raggiungere il medesimo valore della concentrazione di soluto. Tuttavia, siccome ora solo il solvente può 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 più concentrata.



le molecole di soluto non possono spostarsi  
→ per ottenere la stessa concentrazione si sposta il solvente

parete + membrana semipermeabile

Il fenomeno di passaggio dell'acqua attraverso una membrana semipermeabile è detto **osmosi**, mentre la pressione necessaria per impedire questo flusso è detta **pressione osmotica**.

Consideriamo una soluzione contenuta in un tubo posto a contatto con del solvente puro tramite una membrana semipermeabile: si avrà 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 può essere impostata come segue:

La velocità con cui le molecole di solvente attraversano la membrana in un senso o nell'altro dipende in prima approssimazione dalla loro concentrazione in prossimità della membrana stessa. All'inizio, siccome la concentrazione di molecole di solvente nel solvente puro è maggiore di quella nella soluzione, la velocità con cui le molecole di solvente passano dal solvente puro alla soluzione è maggiore della velocità del processo inverso. Con ciò 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 velocità con cui le molecole di solvente passano dalla soluzione al solvente puro. Si raggiungerà così una situazione in cui la velocità 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 è raggiunto l'equilibrio. La natura di questo stato di equilibrio (cui corrisponde un valore ben preciso di sovrappressione) è identica a quella già vista nel caso del sistema liquido vapore: si tratta cioè di un equilibrio dinamico determinato dall'uguaglianza delle velocità di due processi che sono uno l'inverso dell'altro. La sovrappressione che si osserva in condizioni di equilibrio è la pressione osmotica.

$$\pi = C R T = c \cdot i \cdot R \cdot T$$

concentrazione molare effettiva

concentr. MOLARE

coeff. Van't-Hoff

## Cinetica chimica

La cinetica chimica si occupa della velocità delle reazioni, cioè di quanto rapidamente i reagenti si trasformano in prodotti. In generale, la velocità è definita come la variazione di una certa grandezza per unità di tempo.

$$v = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{dl}{dt} \quad \text{definizione fisica}$$

Consideriamo ora una reazione chimica qualsiasi:



↓  
due atomi di A scompaiono per uno di B → D si forma 3 volte più velocemente di C

⇒ sono velocità diverse

Come faccio a definire la velocità di una reazione se in essa sono presenti velocità di formazione delle molecole diverse?

Non considero le velocità di formazione ma definirò la velocità di una reazione chimica come numero di "eventi reattivi" (es. urti) che si verificano per unità di volume nell'unità di tempo.

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 è (1 : a): ciò 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 velocità di reazione fornisce:

$$v = \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt}$$

Tuttavia, ciò che si può misurare agevolmente è la concentrazione dei reagenti o dei prodotti di una reazione. Per questo motivo la velocità 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:

Dove, ad esempio:

$$\begin{aligned} v &= \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{1/a \cdot n_a}{V}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{1/b \cdot n_b}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{1/c \cdot n_c}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{1/d \cdot n_d}{V}\right)}{dt} = \\ &= -\frac{1}{a} \frac{d\left(\frac{n_a}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d\left(\frac{n_b}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d\left(\frac{n_c}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d\left(\frac{n_d}{V}\right)}{dt} \\ &= -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$

$$v_a = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{concentrazione}$$

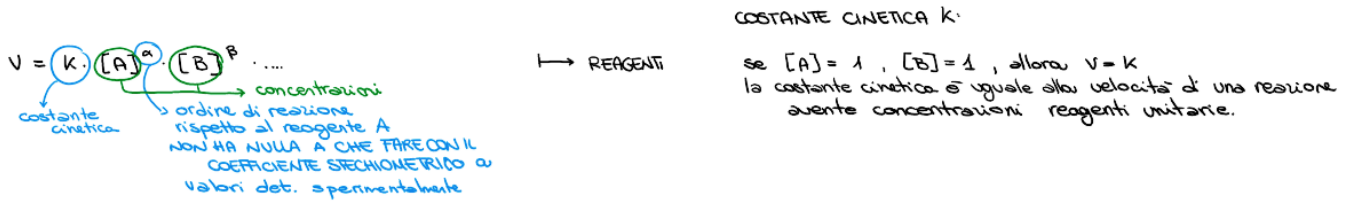
è un reagente

$$v_c = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

prodotto

La velocità di una reazione dipende dalla concentrazione e dalla temperatura. Per molte reazioni, si trova sperimentalmente che la velocità di reazione dipende in modo semplice dalla concentrazione dei reagenti. Per una generica reazione si trova che:

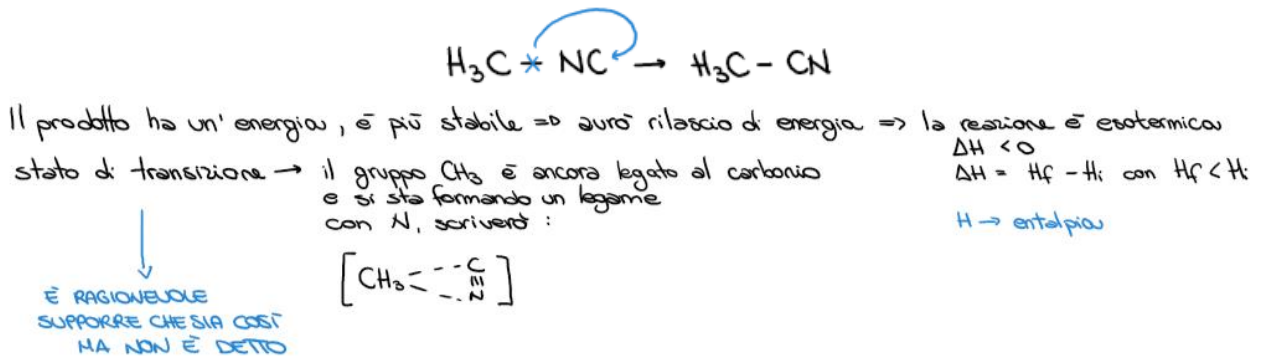
Nei casi più semplici, la legge cinetica contiene le concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata ad un esponente, che viene detto ordine di



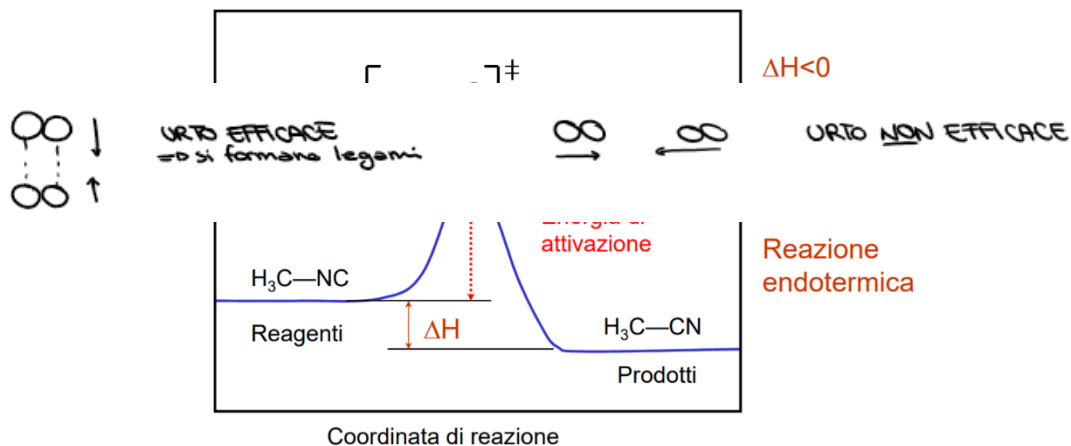
reazione. Nell'esempio visto sopra,  $\alpha$  è l'ordine di reazione rispetto al reagente A,  $\beta$  è l'ordine di reazione rispetto al reagente B e così via. La somma degli ordini di reazione si dice **ordine di reazione complessivo**.

### Profilo di reazione

Consideriamo la reazione di isomerizzazione dell'isocianuro di metile ad acetonitrile:



Tuttavia, per trasformarsi in acetonitrile, l'isocianuro di metile deve attraversare stati di energia più elevata, in cui il legame  $H_3C-N$  si spezza e il gruppo  $CN$  si orienta dalla parte opposta. Il processo si può 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, cioè 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. Profilo 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 è parzialmente spezzato, quello  $C-C$  del prodotto finale si è parzialmente formato ed il gruppo  $CN$  si trova a metà strada fra la posizione finale e quella che aveva all'inizio. Il sistema corrispondente al massimo del profilo di reazione si chiama complesso attivato. 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, cioè l'acetonitrile. Nella trasformazione ad acetonitrile, l'isocianuro di metile deve superare una barriera energetica il cui valore è 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 è 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 può consentire ad una delle due il 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**.

### Equazione di Arrhenius

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 velocità di reazione all'aumentare della temperatura.

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:

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

↓  
COSTANTE CINETICA

Nell'equazione di Arrhenius,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura assoluta,  $E_a$  è 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 velocità di reazione cresce al crescere della temperatura.

## Equilibrio Chimico

Finora abbiamo quasi sempre dato per scontato che una reazione chimica converta completamente i reagenti nei prodotti, sia cioè una **reazione completa**. In realtà ciò non accade sempre e in moltissimi casi la conversione dei reagenti nei prodotti è **incompleta**.

L'incompletezza di moltissime reazioni chimiche si spiega con la loro **reversibilità**: cioè, non solo i reagenti si trasformano in prodotti, ma avviene anche il viceversa. Chiameremo:

- **Reazione diretta**  
La trasformazione di reagenti in prodotti
- **Reazione inversa**  
La trasformazione di prodotti in reagenti

I due processi avvengono in contemporanea fino al raggiungimento di uno **stato di equilibrio** ossia di una condizione chimica intermedia rispetto alla condizione iniziale (dove sono presenti solo reagenti) e finale (dove sono presenti solo prodotti). L'equilibrio chimico è uno stato **dinamico**: né la reazione diretta, né quella inversa cessano ma avvengono contemporaneamente ma il sistema non mostra nel tempo variazione delle concentrazioni e delle pressioni delle specie coinvolte (a meno di interferenze esterne, in tal caso l'equilibrio cambia).

Accade che i prodotti si trasformino nei reagenti in modo tale da rimpiazzare esattamente la quantità di questi che reagiscono. Quando viene raggiunto l'equilibrio, la velocità della reazione diretta è uguale a quella della reazione inversa.

Lo stato di equilibrio ora descritto è identico, nella sostanza, a quanto si era già visto per l'equilibrio liquido-vapore: si tratta cioè di un equilibrio dinamico, determinato non dall'arresto di un processo, bensì dall'uguaglianza delle velocità di due processi antagonisti: la reazione diretta e quella inversa.

### Legge di azione di massa e Costante di equilibrio

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**: il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei prodotti della reazione e quello delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei reagenti elevate ai corrispondenti coefficienti stechiometrici è costante a temperatura costante.

Per una reazione generica  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  in condizioni di equilibrio ad una certa temperatura, la legge dell'azione di massa assume la forma:

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

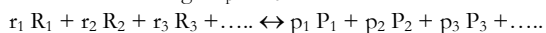
La costante K che compare nella legge dell'azione di massa si chiama **costante di equilibrio** ed è **indipendente** dalle concentrazioni, mentre invece dipende dalla temperatura. Se l'equilibrio in atto viene perturbato da interferenze esterne, le concentrazioni di reagenti e prodotti cambiano fino al raggiungimento di un secondo stato di equilibrio, diverso dal primo, ma la K non cambia perché è un rapporto tra le concentrazioni di reagenti e prodotti (che all'interferenza cambiano in modo dipendente l'una dall'altra). Il valore della costante di equilibrio per una reazione fornisce un'informazione importantissima: il grado di trasformazione dei reagenti in prodotti, ovvero ciò che usualmente si chiama **lo spostamento dell'equilibrio**. Un alto valore della costante di equilibrio significa un numeratore molto più grande del denominatore: in condizioni di equilibrio la concentrazione dei prodotti è molto maggiore di quella dei reagenti. In questo caso si dice che l'equilibrio è **spostato a destra o in favore dei prodotti**. Viceversa, se la costante di equilibrio è piccola, significa che nella legge di azione di massa il numeratore è molto più piccolo del denominatore. Cioè, all'equilibrio, la concentrazione dei prodotti è molto minore di quella dei reagenti: in questo caso si dice che la reazione è **spostata a sinistra o in favore dei reagenti**.

Gli equilibri chimici possono essere perturbati variando la concentrazione di uno o più 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, lo vedremo più tardi.

Ovviamente, il valore numerico della costante di equilibrio dipende dalle unità di misura in cui vengono espresse le concentrazioni delle varie specie chimiche. Data una generica reazione, se la concentrazione delle varie specie è espressa in mol/L la corrispondente costante di equilibrio viene di solito contrassegnata con l'indice C:  $K_{c}$ . La costante  $K_c$  si calcola considerando solo le specie partecipanti alla reazione allo stato liquido o gassoso. Per le reazioni aventi la maggior parte dei componenti in fase gassosa, è più conveniente esprimere la concentrazione come pressione parziale: la corrispondente costante di equilibrio viene in genere contraddistinta dall'indice p:  $K_p$  e si calcola considerando solo le specie allo stato gassoso.

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

La relazione che lega  $K_p$  e  $K_c$  si ricava facilmente utilizzando la legge dei gas ideali. In generale:



$$K_c = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}} = \frac{\prod_i \left(\frac{n_{P_i}}{V}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{n_{R_i}}{V}\right)^{r_i}} = \frac{\prod_i \left(\frac{P_{P_i}}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{P_{R_i}}{RT}\right)^{r_i}} = \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{r_i}}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum p_h} \prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum r_h} \prod_i (P_{R_i})^{r_i}} = \left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum p_h - \sum r_h} \cdot \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i}} = \frac{1}{(RT)^{\Delta n}} K_p$$

Quindi si ha che:

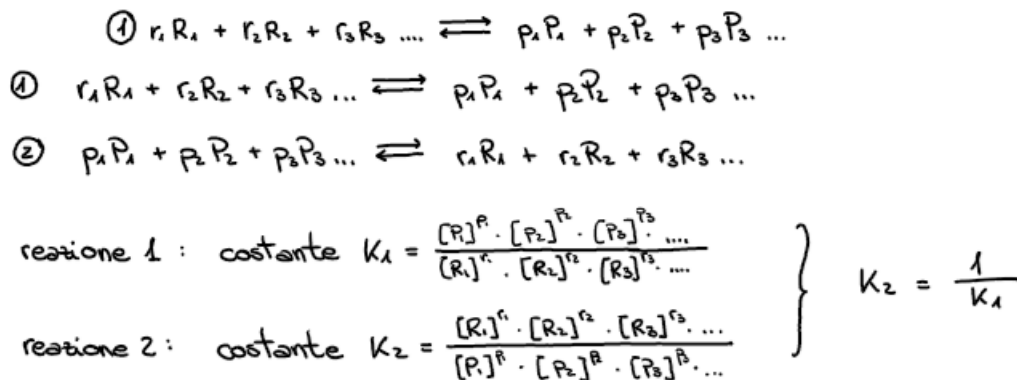
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

differenza fra somma  
coefficienti st. dei reagenti  
e somma coefficienti st.  
dei prodotti

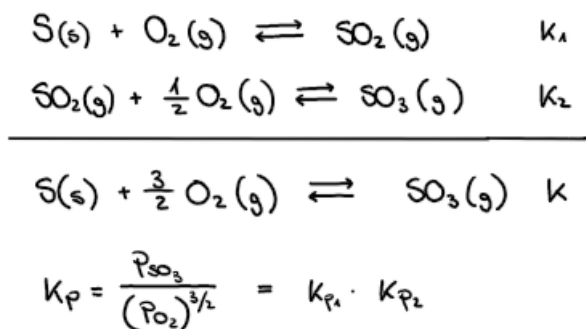
quando  $\Delta n=0$ , le moli dei reagenti sono uguali a quelle dei prodotti e si ha che le due costanti si eguagliano.

### Proprietà della costante di equilibrio

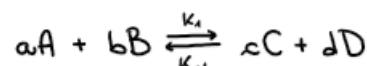
1. La costante di equilibrio relativa ad una reazione in cui tutti i coefficienti stechiometrici sono stati moltiplicati per un fattore comune è data dalla costante di equilibrio relativa alla reazione di partenza elevata al fattore comune.



2. La costante di equilibrio della reazione inversa di una reazione data è l'inverso della costante di equilibrio della reazione data.
3. la costante di equilibrio per una reazione somma di più reazioni è data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni componenti.



4. Per reazioni **elementari** (cioè costituite da un unico stadio) è possibile ricavare in modo semplice la legge dell'azione di massa dalla condizione dell'uguaglianza delle velocità della reazione diretta e inversa all'equilibrio.



deve valere  $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

### Quoziente di reazione

Il rapporto di concentrazioni prescritto dalla legge dell'azione di massa è 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**.

Il quoziente di reazione è utile per conoscere in quale direzione si muoverà 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 può calcolare il quoziente di reazione. A questo punto, si possono avere tre casi:

1. **Q < K**

Il rapporto delle concentrazioni è minore del valore richiesto dalla legge dell'azione di massa. Il sistema non è all'equilibrio e lo raggiungerà consumando reagenti (il denominatore diminuisce) e formando prodotti (il numeratore cresce) fino a che

$$Q = K.$$

2. **Q = K**

Il sistema si trova già in condizioni di equilibrio: le concentrazioni dei componenti non cambiano nel tempo.

3. **Q > K**

Il rapporto delle concentrazioni è maggiore del valore richiesto dalla legge dell'azione di massa. Il sistema non è all'equilibrio e lo raggiungerà consumando prodotti (il numeratore diminuisce) e formando reagenti (il denominatore cresce) fino a che  $Q = K$ .

### Perturbazioni dell'equilibrio – 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 più all'equilibrio. In base al principio di Le Chatelier, esso raggiungerà un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende ad annullare la perturbazione.

Ad esempio, consideriamo la reazione  $H_2 + I_2 = 2 HI$  all'equilibrio e supponiamo di ridurre improvvisamente la concentrazione di HI. Per quanto detto, immediatamente dopo la perturbazione, il sistema non si trova più all'equilibrio. Esso raggiungerà un nuovo stato di equilibrio producendo altro HI, cioè cercando di annullare la diminuzione della concentrazione di HI. Analogamente, se la concentrazione di HI viene improvvisamente aumentata, il sistema reagirà consumando HI e l'equilibrio si sposterà verso sinistra. Alle stesse conclusioni si giunge ragionando sul quoziente di reazione.

### Perturbazioni dell'equilibrio – Influenza della pressione

La pressione influenza apprezzabilmente solo quegli equilibri che coinvolgono uno o più componenti gassosi. Consideriamo la reazione di Haber:  $3 H_2(g) + N_2(g) = 2 NH_3(g)$

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 reagirà cercando di annullare tale perturbazione. Siccome la pressione totale del sistema è proporzionale alla concentrazione totale di molecole avremo:  $P = n_t RT / V$

Quindi, un modo per annullare l'effetto dell'aumento di pressione è quello di diminuire la concentrazione totale di molecole, ovvero il numero totale di molecole. Questo può 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  $N_2$ , cioè si ha la scomparsa netta di 2 mol di molecole. In generale, per gli equilibri coinvolgenti composti gassosi, un aumento di pressione sposterà 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:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} = \frac{(P \cdot x_{NH_3})^2}{(P \cdot x_{H_2})^3 (P \cdot x_{N_2})} = \frac{1}{P^2} \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}$$

Se la pressione aumenta,  $1/P$  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 è lo stesso sia al primo che al secondo membro, allora la pressione totale non ha nessuna influenza sull'equilibrio.

### Perturbazioni dell'equilibrio – 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 poiché 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 può essere predetta sulla base del principio di Le Chatelier: se una reazione è endotermica, un aumento di temperatura (cioè un'immissione di calore nel sistema) deve favorire la formazione dei prodotti, cioè 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.



## Acidi e Basi

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

### Definizione secondo Arrhenius

Def: Un **acido** è una qualsiasi sostanza che in acqua è in grado di dissociarsi e dare ioni idrogeno  $H^+$ ; mentre una **base** è una sostanza che disciolta in acqua sviluppa ioni idrossido  $OH^-$ .

La definizione di Arrhenius è incompleta. Ad esempio essa implica che una base debba contenere uno o più gruppi ossidrilici nella formula molecolare. L'ammoniaca ha formula  $NH_3$ , eppure si comporta inequivocabilmente come una base.

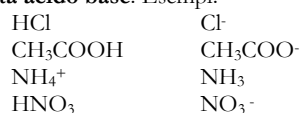
### Definizione secondo Lowry-Brönsted

Def: Un **acido** è una specie chimica capace di donare un protone, mentre una **base** è una specie chimica capace di acquistare un protone.

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 proprietà 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. In altre parole, un acido potrà comportarsi da acido solo in presenza di un'altra specie chimica che può acquistare il protone da esso ceduto, e comportarsi così da base. Analogamente, una base può comportarsi come tale solo in presenza di qualche specie chimica che le possa cedere un protone, comportandosi così da acido. Da quanto detto, appare evidente che la definizione di Lowry e Brönsted si estende anche alle soluzioni non acquose.

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:



### Coppie coniugate Acido-Base

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 così la base coniugata della specie acida della prima coppia e l'acido coniugato della specie basica della seconda coppia.

Un acido HA può produrre una base  $A^-$ , che viene detta sua **base coniugata**, ed una base B può produrre un acido  $BH^+$ , che viene detto suo **acido coniugato**.

### Specie anfiprotiche

Def: Sono dette **anfiprotiche** le specie chimiche che possono cedere e acquistare un protone, ossia si comportano sia da acidi che da basi di Lowry e Brönsted

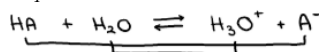
La specie anfiprotica più importante è senz'altro l'acqua: essa può comportarsi da base, accettando un protone da un acido e formando lo ione idronio ( $H_3O^+$ ) oppure da acido, cedendo un protone ad una base e trasformandosi in ione ossidrilico ( $OH^-$ ). Nel primo caso, la coppia coniugata coinvolgente l'acqua è  $H_3O^+ / H_2O$ , nel secondo caso, la coppia coniugata è  $H_2O / OH^-$ . Altre specie anfiprotiche comuni sono gli anioni di acidi poliprotici.

### Forza di acidi e basi – costante acida e costante basica

La **forza di un acido** è misurata dalla sua tendenza a cedere un protone. Ad esempio, HCl è completamente dissociato in  $H_2O$  e quindi è un acido forte. D'altro canto,  $CH_3COOH$  è scarsamente dissociato e quindi è un acido debole

Da sottolineare: secondo la definizione di Lowry e Brönsted, la forza di un acido dipende dal solvente in cui l'acido viene sciolto ma tratteremo esclusivamente gli equilibri acido base in soluzione acquosa.

Alla luce di ciò che sappiamo sugli equilibri in generale, possiamo dire che la forza di un acido è misurata quantitativamente dalla costante di equilibrio relativa alla sua reazione di dissociazione. Per l'acido generico HA, si ha:



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad \text{elevate ai coeff. stechiometrici}$$

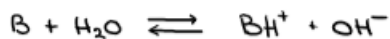
l'acqua è solvente  $\Rightarrow$  conc.  $H_2O$  in  $H_2O$   $M = 55,5$  L

ho, per gli acidi, soluzioni molto diluite  $\Rightarrow$   $H_2O$  è quasi invariata  $\Rightarrow$  la ingloba nella costante!

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{uso concentrazioni all'equilibrio!}$$

8Quindi possiamo dire che un acido è tanto più forte quanto maggiore è la costante di equilibrio relativa alla sua ionizzazione. La costante di ionizzazione dell'acido acetico ha un valore di  $1.8 \cdot 10^{-5}$ , il che dice che l'acido acetico è un acido debole. D'altro canto, la costante di ionizzazione dell'acido cloridrico vale  $\sim 10^7$ , e quindi diciamo che HCl è un acido forte.

In completa analogia con quanto appena detto per gli acidi, la forza di una base è misurata quantitativamente dalla sua costante di ionizzazione basica. Per una generica base B:



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{concentrazioni all'equilibrio!}$$

da cui si vede che la tendenza della base ad acquistare un protone è tanto maggiore quanto maggiore è il valore di  $K_B$ .

Si è visto che la definizione di Lowry e Brønsted implica l'esistenza di coppie coniugate acido base.

È chiaro che maggiore è 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 è sintomo di una stabilità minore della specie protonata; ma ciò implica una stabilità maggiore della specie priva del protone (cioè 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 è 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 può 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.

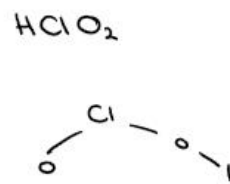
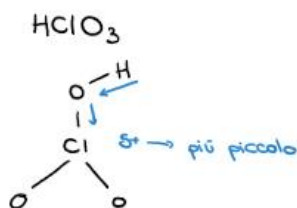
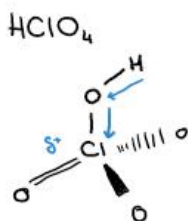
### Proprietà acido-base e struttura chimica

I fattori che determinano le proprietà 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 Brønsted è una specie capace di donare un protone. Se il protone è legato all'atomo X, si deve avere la rottura **eterolitica** (cioè con la perdita dell'elettrone da parte dell'atomo di idrogeno) del legame H-X. È intuitivo che tale rottura sarà tanto più facile quanto più il legame H-X è polarizzato verso X, cioè quanto più elettronegativo è l'atomo X rispetto all'idrogeno. L'elettronegatività non è però l'unico fattore che determina le proprietà acide di una specie chimica. Anche l'energia del legame H-X è importante. Chiaramente, maggiore è l'energia richiesta per spezzare il legame H-X e più difficilmente il protone potrà essere ceduto. Un esempio in questo senso è dato dalla serie degli alogenuri di idrogeno.

dipendenza delle proprietà acide dalla polarizzazione del legame X-H  
 $\Rightarrow$  elettronegatività e forza del legame

sovrapposizione orbitali

H 1s } n° quantici principali vicini  
 F 2p }  $\Rightarrow$  sovrapposizione maggiore  
 3p } n° quantici principali meno vicini  
 $\Rightarrow$  sovrapposizione con forza minore



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 O-H si comporti da base (come NaOH), da acido (come HNO<sub>3</sub>) o mostri scarsissime proprietà acido base (come CH<sub>3</sub>OH), è riconducibile alla polarizzazione del legame O-H e alla polarizzazione di quello X-O.

Negli idrossidi, si ha un legame metallo ossigeno. I metalli hanno scarsa elettronegatività per cui il legame metallo ossigeno è molto polarizzato verso l'ossigeno: ciò fa sì 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'elettronegatività intermedia, il legame con l'ossigeno ha una forte caratteristica covalente e questo fa sì che la specie non dissoci ioni ossidrile. Piuttosto, il legame O-H può spezzarsi liberando un protone e determinando così delle proprietà acide. Ad esempio, HIO è un acido piuttosto debole ( $K_A = 2.3 \cdot 10^{-11}$ ) e CH<sub>3</sub>OH non mostra caratteristiche acido base.

### Definizione secondo Lewis

Def: Una base è una specie che può donare una coppia elettronica, mentre un acido è una specie che può accettare una coppia elettronica.

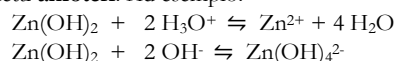
Affinchè una data specie possa agire da accettore di protoni deve necessariamente disporre di una coppia di elettroni di non legame con cui stabilire un legame dativo con il protone. Il trasferimento di un protone comporta sempre **la donazione di una coppia elettronica** per formare il legame con il protone.

**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. 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. 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.

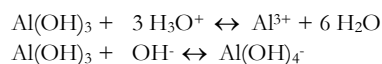
Queste reazioni di formazione di addotti acido base sono caratterizzate da costanti di equilibrio che vengono spesso dette **costanti di formazione**. La reazione di formazione di addotti acido base fra cationi metallici e molecole di acqua è la già citata reazione di idratazione. Questa reazione spiega 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 più facile rottura di un legame O-H, come è stato già sottolineato in precedenza.

### Idrossidi anfoteri

Gli idrossidi di alcuni cationi metallici possono comportarsi sia da basi di Lowry e Brønsted che da acidi di Lewis e vengono per questo motivo detti **anfoteri**. Ad esempio:

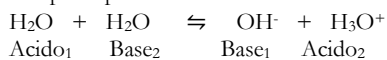


Un altro esempio classico di idrossido anfotero è  $\text{Al(OH)}_3$ . Questo idrossido è poco solubile in acqua, ma si scioglie facilmente in ambiente acido o basico:



### Autoionizzazione dell'acqua

Si è detto che l'acqua è una specie anfiprotica, cioè può comportarsi sia da acido che da base di Lowry e Brønsted. Pertanto, in acqua pura, esiste una concentrazione non nulla di ioni idronio e ioni ossidrilici. Tali ioni si originano da una reazione fra le molecole di acqua che viene detta di **autoionizzazione**, perché in tale reazione una molecola di acqua agisce da acido nei confronti di un'altra molecola identica, che si comporta però da base:



La costante di equilibrio relativa alla reazione di autoionizzazione dell'acqua si indica generalmente con  $K_w$  ed è data da:

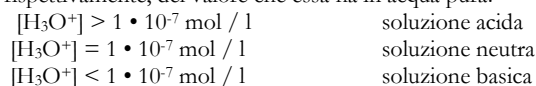
$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

La legge dell'azione di massa relativa all'autoionizzazione dell'acqua è particolarmente importante: essa rappresenta un vincolo che lega la concentrazione di  $\text{OH}^-$  a quella di  $\text{H}_3\text{O}^+$  non solo in acqua pura, ma **in qualsiasi** soluzione acquosa in condizioni di equilibrio. L'espressione di  $K_w$  afferma che le concentrazioni di  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  in una soluzione acquosa sono inversamente proporzionali: se una è 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  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  è la reazione di autoionizzazione, pertanto **solamente in acqua pura** vale che:  **$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$**

### Il pH e il pOH

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:

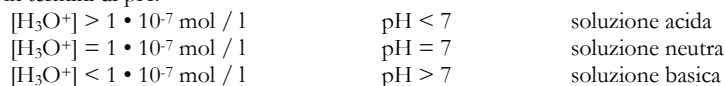


Siccome la concentrazione di ioni idronio nelle soluzioni acquose di interesse è sempre numericamente molto piccola (ad esempio in acqua pura si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / l}$ ), si usa esprimerla in termini della funzione p.

Def: Si definisce **pH** il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni idrossonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )

$$\text{pH} = -\text{Log} ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Si è visto prima che, in acqua pura all'equilibrio, si ha:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ . In termini di funzione p, possiamo equivalentemente dire che il pH dell'acqua pura in condizioni di equilibrio è 7. Da notare che, per come è definita la funzione p, **maggiore** è il valore di pH e **minore** è la concentrazione di ioni idronio, e viceversa. L'acidità o basicità di una soluzione acquosa può essere definita equivalentemente in termini di pH:





Def: Si definisce **pOH** il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni ossidrilici ( $\text{OH}^-$ )

$$\text{pOH} = -\text{Log}([\text{OH}^-])$$

La legge dell'azione di massa relativa all'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua può essere espressa in termini della funzione p nel modo seguente:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$-\log(K_w) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-])$$

$$= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_w = 14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

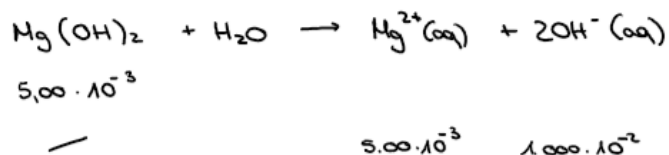
quindi vale che  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

---mi dispiace per questa strana interruzione ma word fa cose strane --'



Per calcolare il pH posso usare la relazione  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$  sapendo che  $[\text{OH}^-] = C_0$  per soluzioni non troppo diluite.

### Esempio



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,00$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$$

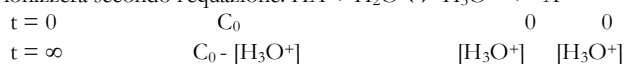
Considero i soluti diluiti  $\Rightarrow$  tengo conto dell'autoionizzazione dell'acqua quando il pH non torna.

Es. ho un acido forte e viene pH basico

$\Rightarrow$  da  $x \cdot 10^{-7}$  in poi

### pH di acidi e basi deboli

Sia  $C_0$  la concentrazione iniziale dell'acido HA. Siccome ora l'acido è debole, la reazione di ionizzazione acida non sarà completa (in questo caso, la costante di equilibrio della reazione  $K_A$  avrà un valore finito). Solo una parte dell'acido inizialmente presente in soluzione si ionizzerà secondo l'equazione:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$



Nell'impostare la trattazione dell'equilibrio di ionizzazione la concentrazione iniziale di ioni idronio nella soluzione si è assunta nulla: ciò non è rigorosamente valido, in quanto prima dell'aggiunta dell'acido debole, l'acqua contiene gli ioni idronio che provengono dall'autoionizzazione. Tuttavia, come già osservato nel caso di un acido forte, se i valori di  $C_0$  e  $K_A$  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:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

che può essere risolta per ottenere  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e quindi il pH.

Il caso di una soluzione avente base debole è del tutto analogo solamente che avrò:

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]}$$

### Acidi poliprotici

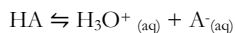
Molti acidi possono cedere più di un protone (ad esempio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Ad ogni protone ceduto, corrisponde un equilibrio di ionizzazione, caratterizzato da una costante di equilibrio. Per un acido poliprotico, le costanti di equilibrio di ionizzazioni successive sono sempre più piccole. Il motivo di ciò è facilmente spiegabile con semplici argomenti di tipo elettrostatico: l'allontanamento di un protone (carico positivamente) da una certa specie chimica sarà tanto più difficile quanto maggiore è la carica negativa della specie chimica. Il calcolo rigoroso del pH in una soluzione acquosa di un acido poliprotico è complicato dal fatto che la concentrazione di ioni idronio in soluzione è dovuta a tutti i possibili stadi di ionizzazione dell'acido. Tuttavia, molto spesso, le costanti di ionizzazione successive alla prima sono molto più piccole e ciò fa sì che il calcolo del pH possa essere basato, almeno in prima approssimazione, solo sul primo stadio di ionizzazione.

## Soluzioni Tampone

Def: Le **soluzioni tampone** o **buffer** sono soluzioni contenenti miscele di soluti che impediscono significative variazioni di pH per aggiunta di moderate quantità di acidi e basi forti. Queste miscele sono composte da acidi e basi deboli e la corrispettiva base coniugata o acido coniugato.

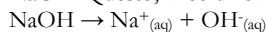
### Acido debole e base coniugata

Per la dissociazione dell'acido debole in acqua avrò una reazione all'equilibrio del tipo:



Dove la coppia coniugata è composta dall'acido HA e dal sale contenente  $\text{A}^-$  oppure direttamente dallo ione  $\text{A}^-$ .

Introduciamo ora una perturbazione dell'equilibrio tramite l'aggiunta di una soluzione fortemente basica, ad esempio di un idrossido NaOH. Questo, in soluzione acquosa si dissocerà completamente dando:

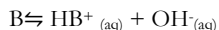


Gli ioni  $\text{OH}^-$  così formati andranno a reagire con gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  della reazione precedente formando  $\text{H}_2\text{O}$ .

A questo punto, l'equilibrio reagirà alla perturbazione (che porta una diminuzione di  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) spostandosi verso i prodotti. Quindi avremo che la concentrazione dell'acido HA diminuirà ed aumenteranno quelle di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{A}^-$ . Pertanto si avrà che il pH della soluzione varierà minimamente in seguito all'aggiunta di una base forte.

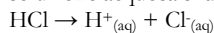
### Base debole e acido coniugato

Per la dissociazione della base debole in acqua avrò una reazione all'equilibrio del tipo:



Dove la coppia coniugata è composta dalla base B e dal sale contenente lo ione  $\text{HB}^+$  oppure dallo ione isolato.

Introduciamo ora una perturbazione dell'equilibrio tramite l'aggiunta di una soluzione fortemente acida, ad esempio di HCl. Questo, in soluzione acquosa si dissocerà completamente dando:

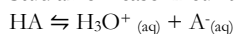


Gli ioni  $\text{H}^+$  così formati andranno a reagire con gli ioni  $\text{OH}^-$  della reazione precedente formando  $\text{H}_2\text{O}$ .

A questo punto, l'equilibrio reagirà alla perturbazione (che porta una diminuzione di  $\text{OH}^-$ ) spostandosi verso i prodotti. Quindi avremo che la concentrazione della base B diminuirà ed aumenteranno quelle di  $\text{HB}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Pertanto si avrà che il pOH varierà di poco in seguito all'aggiunta di HCl alla soluzione, e dunque anche il pH.

### Formule di Henderson-Hasselback

Studiamo il caso in cui la soluzione tampone è formata da un acido debole e dal suo sale.



Dove avrò:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Moltiplicando entrambi i membri per  $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$  otteniamo:  $K_a * \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+]$

Facciamo il logaritmo negativo in base 10 per entrambi i membri ed otterremo:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

In modo analogo, se la soluzione tampone è formata da una base debole e dal suo sale, avremo che:

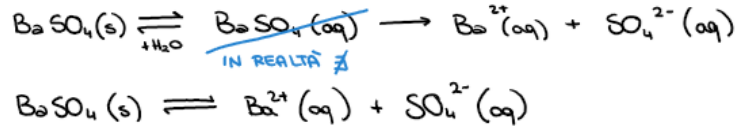
$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]}$$



## Equilibrio di solubilità

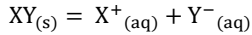
Quando un soluto solido viene aggiunto gradualmente ad un solvente a temperatura costante, ad un certo punto esso si deposita sul fondo senza sciogliersi. Se il soluto è un non elettrolita, tra il solido separato come corpo di fondo e le sue molecole presenti in soluzione si stabilisce un equilibrio eterogeneo dinamico detto **equilibrio di solubilità**. In pratica, il numero di molecole che passano in soluzione nell'unità di tempo è uguale alle molecole che dalla soluzione si separano come corpo di fondo.

### Prodotto di solubilità



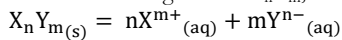
Essendo definito un equilibrio posso definire una costante di equilibrio. Consideriamo due casi:

1. Per un solido ionico poco solubile, elettrolita forte ( $\alpha=1$ ), si ha:

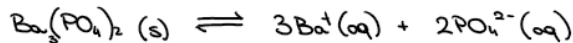


$$\text{Con prodotto di solubilità: } K_{\text{ps}} = [\text{X}^+] * [\text{Y}^-]$$

2. Per un elettrolita generico  $\text{X}_n\text{Y}_m$ , si ha invece\_



$$\text{E quindi il prodotto di solubilità sarà: } K_{\text{ps}} = [\text{X}^{m+}]^n * [\text{Y}^{n-}]^m$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

La concentrazione del solido puro è costante ed è inglobata nella costante stessa. Nota la costante di equilibrio posso calcolare la solubilità.

Def: La concentrazione del soluto nella soluzione satura rappresenta la massima temperatura a quella temperatura ed è definita **solubilità (s)**, espressa di solito in mol/L oppure g/L.

Nel caso dell'elettrolita generico  $\text{X}_n\text{Y}_m$  la solubilità può essere correlata con le concentrazioni degli ioni nel seguente modo:

$$[\text{X}^{m+}]^n = ns \quad \text{e} \quad [\text{Y}^{n-}]^m = ms$$

sostituendo nell'espressione del prodotto di solubilità si ha:

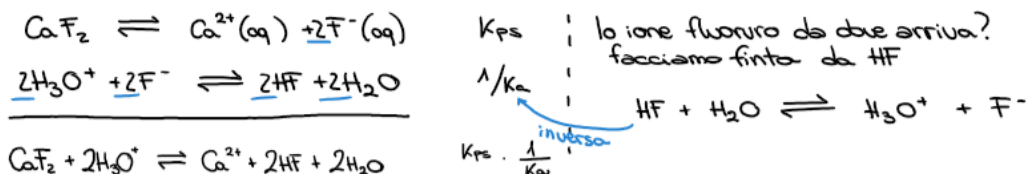
$$K_{\text{ps}} = (ns)^n (ms)^m = n^n * m^m * s^{n+m}$$

$$\text{E quindi avremo che } s = \sqrt[n+m]{\frac{K_{\text{ps}}}{n^n * m^m}}$$

Se  $Q=K_{\text{ps}}$  allora mi trovo in una situazione di equilibrio. Se  $Q > K_{\text{ps}}$ , allora ho più corpo di fondo che ioni in soluzione, in questo caso la soluzione si dice **soluzione sovrassatura** e l'equilibrio della reazione si sposterà verso sinistra. Se  $Q < K_{\text{ps}}$ , allora la soluzione è diluita, non avrò saturazione e quindi l'equilibrio non sussiste.

### Effetto dello ione comune

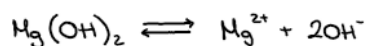
Nel caso in cui nella soluzione sia presente, oltre al nostro soluto, un altro elettrolita forte che libera ioni della stessa specie di quelli liberati dal soluto (es. non mi trovo in una soluzione totalmente acquosa) allora la solubilità di quest'ultimo diminuisce. Questo perché la maggior presenza di uno degli ioni in soluzione sposta l'equilibrio della reazione verso i reagenti.



### Solubilità e pH

La solubilità di molti composti ionici è influenzata dal pH della soluzione. In generale, il pH influenza la solubilità di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{OH}^-$ ; anche la solubilità di Sali poco solubili contenenti anioni di acidi deboli può essere influenzata dal pH.

Molti idrossidi sono poco solubili ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). L'influenza del pH sulla solubilità di questi composti è riconducibile all'effetto dello ione comune: chiaramente, per il principio di Le Chatelier, la solubilità di questi idrossidi aumenta al diminuire del pH.

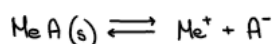


$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = s = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \text{ma} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{K_w^2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Molti sali contengono come anione la base coniugata di un acido debole (acetati, solfuri, carbonati, fosfati): la loro solubilità è influenzata dal pH in quanto l'anione reagisce con gli ioni idronio. 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 solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH.



Gli ioni  $\text{A}^-$  possono parzialmente ricombinarsi con  $\text{H}_2\text{O}$ :



$$\text{Si avrà che: } [\text{Me}^+] = s = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$$\text{tramite la } K_a \text{ ricavo che: } [\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

$$\Rightarrow s = [\text{Me}^+] = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

### Idrolisi

Def: Col termine **idrolisi** si intende generalmente la reazione per cui il pH di una soluzione varia in seguito all'aggiunta di un sale.

In realtà, come vedremo, l'idrolisi non è 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,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Alla luce della definizione di acidi e basi di Lowry e Brønsted, possiamo dire che un sale è costituito dall'acido coniugato di una base e dalla base coniugata di un acido.

La cosa importante è realizzare che, in definitiva, un sale è 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 più in dettaglio, ricordiamo che in una coppia coniugata acido base maggiore è la forza della specie acida e minore è la forza della specie basica e viceversa.

Questo può essere visto in modo quantitativo avendo introdotto la costante di autoionizzazione dell'acqua. Consideriamo la coppia coniugata generica  $\text{AH} / \text{A}^-$  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. Le due costanti di ionizzazione non sono indipendenti:

$$K_A K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Questa relazione esprime quantitativamente quello che avevamo già detto a parole: le forze della forma acida e basica di una coppia coniugata, espresse dalle rispettive costanti di ionizzazione, sono inversamente proporzionali.

# Termodinamica

La termodinamica si occupa di trasformazioni di energia.

## Definizioni

Def: Definiamo **sistema** una porzione di materia o di spazio idealmente separata dal resto dell'universo (**ambiente**) e delimitata da confini definiti

Def: Definiamo **stato termodinamico** il set di valori di tutte le proprietà misurabili del sistema

Def: Definiamo **equilibrio termodinamico** uno stato termodinamico in cui i valori delle proprietà caratteristiche non variano nel tempo.

Def: Per **cambiamento di stato** o **processo termodinamico** si intende la trasformazione per la quale il sistema passa da uno stato di equilibrio termodinamico iniziale ad uno stato di equilibrio termodinamico successivo.

Def: Una **funzione di stato** è una grandezza del sistema che non dipende dal percorso svolto ma solo dallo stato termodinamico in cui mi trovo.

## Lavoro Meccanico

Quando una forza applicata ad un oggetto sposta il suo punto di applicazione compie un lavoro.

Quantitativamente il lavoro è dato dal prodotto scalare fra la forza e il suo spostamento (da notare che forza e spostamento sono grandezze vettoriali):

$$L = \vec{F} * \vec{r} = |\vec{F}| * |\vec{r}| * \cos(\theta)$$

Se  $\theta = 0$ , cioè lo spostamento avviene nella stessa direzione della forza, allora il lavoro è positivo; se  $\theta = \pi$ , cioè lo spostamento avviene in direzione opposta a quella della forza, allora il lavoro è negativo

## Lavoro di Volume

Il **lavoro di volume** è 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  $P_{est}$  da noi esercitata provoca un abbassamento del pistone  $\Delta l$ ; se l'area della sezione del cilindro è  $A$ , il lavoro compiuto dall'ambiente (noi) sul sistema è:

$$L = -F_{est} * \Delta l = -P_{est} * A * \Delta l = -P_{est} * \Delta V$$

dove  $\Delta V$  è 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  $\Delta V$  è 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

Def: Chiamiamo **calore** l'energia che viene scambiata fra due sistemi a diversa temperatura, in particolare dal sistema avente temperatura maggiore a quello avente temperatura minore fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura, ossia uno stato di equilibrio termico.

Il calore è una forma di energia e quindi si misura in J. Tuttavia, un'unità di misura molto usata è anche la **caloria**, cal, definita come la quantità di calore necessaria per riscaldare 1 g di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C. Si ha che 1 cal = 4.184 J.

Il calore scambiato da un sistema dipende dalla sua **capacità termica**, ossia dalla quantità di calore necessaria per produrre una variazione unitaria di temperatura in un'unità di massa del sistema. Dalla definizione, segue che la capacità termica si calcola come:

$$C = \frac{\text{calore}}{\Delta T * \text{massa sistema}}$$

Nella definizione della capacità termica, l'unità di misura per la temperatura è sempre il Kelvin. A seconda dell'unità di misura usata per esprimere la massa del sistema, si ha la **capacità termica specifica** (g) o la **capacità termica molare** (mol). Nota la capacità termica di un sistema, è possibile conoscere il calore scambiato (note la massa e la variazione di temperatura):

$$\text{Calore} = C * \Delta T * \text{massa del sistema}$$

La variazione di temperatura di un sistema può essere positiva o negativa, a seconda che la temperatura finale sia maggiore o minore di quella iniziale, rispettivamente. Ne segue che il calore scambiato  $q = C * \Delta T * m$  è una quantità algebrica e se:

1.  $T_{fin} > T_{inz}$ , allora il sistema assorbe calore ed avremo  $q > 0$
2.  $T_{fin} < T_{inz}$ , allora il sistema cede calore ed avremo  $q < 0$

In genere si trova che il calore scambiato da un sistema è diverso a seconda che il processo avvenga a pressione o a volume costante. Per questo, si definiscono due tipi di capacità termica:

1. **Capacità termica a volume costante**  
(ad esempio per un gas racchiuso in un recipiente rigido)

$$C_V = \frac{q_V}{m \cdot \Delta T}$$

## 2. Capacità termica a pressione costante

(ad esempio per un gas racchiuso in un cilindro con pistone libero di muoversi).

$$C_P = \frac{q_P}{m \cdot \Delta T}$$

Quando due sistemi a diversa temperatura vengono posti in contatto termico, si ha un trasferimento di calore dal sistema a temperatura più elevata a quello a temperatura minore, fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura. Se il sistema 1 è a temperatura più elevata del sistema 2, il calore verrà ceduto dal sistema 1 al sistema 2 e, in assenza di dispersioni, deve valere:

$$q_1 = -q_2 \\ C_1(T_{eq} - T_1) m_1 = -C_2(T_{eq} - T_2) m_2$$

### Primo principio della Termodinamica

Il **primo principio della termodinamica** afferma che, pur non essendo lavoro e calore funzioni di stato, la loro somma è 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 è:

$$\Delta E = E_f - E_i = L + q$$

dove q è il calore scambiato **dal** sistema (e quindi sarà positivo se viene assorbito e negativo se viene ceduto) e L è il lavoro compiuto dall'ambiente **sul** sistema (ad esempio, per un gas in un cilindro con pistone, si avrà  $L = -P_{est} \Delta V$ ).

L'energia interna è l'energia posseduta "intrinsecamente" da un sistema termodinamico e a livello microscopico è 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 può essere né creata né distrutta. Da notare che il primo principio definisce solo la **variazione** di energia interna; l'energia interna **assoluta** di un sistema non è determinabile.

### Entalpia

In generale il calore scambiato in un processo dipende da come il processo viene fatto avvenire (cioè, come abbiamo detto, il calore non è funzione di stato). Tuttavia, è possibile definire una funzione di stato la cui variazione durante un processo è pari al calore scambiato se il processo è condotto **a pressione costante** e **l'unico tipo lavoro compiuto è quello di volume**.

Tale funzione di stato si chiama **entalpia** (H) e la sua definizione è:

$$H = E + PV$$

dove E è l'energia interna e P e V sono rispettivamente la pressione e il volume del sistema (H è funzione di stato perché definita in termini di funzioni di stato: E, P e V).

Per verificare la relazione fra  $\Delta H$  e q sotto le condizioni dette sopra, indicati con 1 ed 2 lo stato iniziale e quello finale, si ha:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = E_2 + P_2 V_2 - E_1 - P_1 V_1 = \Delta E (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

Ma sappiamo anche che  $\Delta E = q - P_{est} \Delta V = L + q$  e che la pressione è costante, pertanto  $P_1 = P_2 = P_{est}$ , quindi avremo:

$$\Delta H = q - P_{est} \Delta V + P_{est} \Delta V = q$$

E q rappresenterà il calore scambiato durante il processo a P costante e con lavoro di volume.

È 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 è uguale al calore scambiato. Una reazione chimica è un processo termodinamico in cui lo stato iniziale è rappresentato dai reagenti e lo stato finale dai prodotti. Conseguentemente, la variazione di entalpia per una reazione chimica è data da:

$$\Delta H = H_{prodotti} - H_{reagenti}$$

L'entalpia è una grandezza **estensiva**, cioè è proporzionale alla massa del sistema. Per questo motivo viene spesso riportata la variazione di entalpia molare, cioè il  $\Delta H$  per mole (di prodotti o di eventi reattivi). Le unità di misura del DH 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 è 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, è possibile conoscere solo la **variazione** di entalpia per una reazione; non è 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 è una funzione di stato, la variazione di entalpia per una data reazione chimica è uguale a quella per la sua inversa, cambiata di segno.

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 è **298 K**.

La variazione di entalpia per una reazione che avvenga in condizioni standard si indica di solito col simbolo  $\Delta H^0$  e si riferisce alla trasformazione dei reagenti in condizioni standard nei prodotti in condizioni standard.

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  $\Delta H_f^0$ .

L'entalpia molare standard di formazione è stata determinata per moltissimi composti. Chiaramente, per come è definita, l'entalpia molare standard di formazione degli elementi puri è nulla. Va osservato che, a dispetto di come viene chiamata, l'entalpia molare standard di formazione **non** è un valore assoluto di entalpia, ma la **variazione** di entalpia in condizioni standard per una particolare reazione (quella di formazione, per l'appunto)

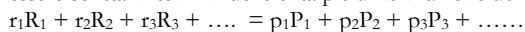
Può essere definita anche l'entalpia molare standard di trasformazione, le tipologie sono:

1. **Entalpia di fusione:** è la quantità di calore necessaria per trasformare alla temperatura di fusione e sotto la pressione di 1 atm una mole di sostanza dallo stato solido allo stato liquido.
2. **Entalpia di evaporazione:** è la quantità di calore necessaria per trasformare alla temperatura di ebollizione e sotto la pressione di 1 atm una mole di sostanza dallo stato liquido allo stato gassoso.
3. **Entalpia di soluzione:** è la quantità di calore assorbito (trasformazione endotermica) o ceduto (trasformazione esotermica) da una mole di sostanza che si scioglie in un solvente.

### Legge di Hess

Siccome l'entalpia è 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 è data dalla somma di più reazioni "parziali", la variazione di entalpia per la reazione globale è la somma delle variazioni di entalpia per ogni singola reazione componente.

La legge di Hess è utile per calcolare la variazione di entalpia per una reazione se si può 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 può sempre essere scritta in termini delle entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti:



Per ottenere questa relazione, è sufficiente scrivere la reazione in esame come somma delle reazioni di formazione di ciascun partecipante.

$$\Delta H = \sum p_i(\Delta H_f)_{P_i} - \sum r_i(\Delta H_f)_{R_i}$$

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.

### Entropia

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 cioè un **criterio di spontaneità**.

Per sistemi meccanici semplici, tale criterio è quello del raggiungimento di uno stato di minima energia: un corpo sospeso lasciato a sé stesso spontaneamente cade perché così la sua energia (potenziale) diminuisce; la pallina in una roulette si ferma spontaneamente e così via. La situazione per i sistemi chimici è però 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. Evidentemente, per i sistemi chimici il raggiungimento di uno stato a minima energia non è l'unico fattore che determina la spontaneità o meno di una trasformazione. Per comprendere meglio ciò che spinge un sistema chimico a muoversi in una certa direzione anziché 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 è stato fatto il vuoto. Il tutto è in condizioni adiabatiche: cioè 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'è stato né assorbimento né cessione di calore; inoltre, siccome il secondo contenitore era inizialmente vuoto, sul gas non è stato compiuto alcun lavoro: l'energia del gas ( $\Delta E = q + w$ ) non è dunque cambiata, eppure il gas **spontaneamente** ha occupato il contenitore vuoto non appena ne ha avuta la possibilità.

Il grado di disordine di un sistema è espresso quantitativamente da una funzione di stato detta **entropia**. Nell'espansione libera vista prima, si ha un aumento di entropia:  $\Delta S > 0$ , perché, occupando un volume maggiore, le molecole del gas sono più difficilmente localizzabili e quindi il sistema è più disordinato. In molti processi il segno della variazione di entropia è 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 possibilità di movimento delle molecole sono molto maggiori: è chiaro che in una simile trasformazione si avrà una variazione positiva di entropia. E' chiaro inoltre (anche per il fatto che l'entropia è 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 è facilmente prevedibile sono la evaporazione e la sublimazione. La variazione di entropia per alcune reazioni chimiche è 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.

L'interpretazione dell'entropia come "grado di disordine di un sistema" è utile da un punto di vista qualitativo. Per poter dare una definizione quantitativa di entropia bisogna prima introdurre il concetto di **reversibilità termodinamica**.

Def: Si definisce **termodinamicamente reversibile** un processo in cui il sistema si trova sempre in condizioni infinitamente vicine all'equilibrio.

In pratica, un processo reversibile è inattuabile; tuttavia un processo può essere fatto avvenire in condizioni vicine a piacere alla reversibilità.

E' da notare la differenza rispetto al caso in cui il pistone viene alzato **improvvisamente** e portato al volume finale: lo stato finale è esattamente lo stesso, ma durante la trasformazione il gas è ben lontano da una qualsiasi condizione di equilibrio: la pressione esercitata **dal** gas sul pistone è uguale a quella nel caso precedente, ma la pressione esercitata dal pistone **sul** gas durante l'espansione è praticamente nulla.

La nozione di processo reversibile è essenziale per la definizione quantitativa di entropia: la variazione di entropia per un processo **reversibile ed isoterma** (cioè a temperatura costante) è definita da:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

dove q è il calore scambiato dal sistema durante il processo e T è la temperatura a cui il processo è avvenuto.

Dalla relazione su scritta, si deducono le unità di misura dell'entropia J / K.

Si è visto che il calore scambiato in una reazione chimica che avviene a pressione costante è 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** è:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Per quanto detto prima, per poter sfruttare questa formula, è essenziale che la reazione venga fatta avvenire in modo reversibile

### Terzo principio della Termodinamica

La definizione che si è 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.

Ciò trova una espressione formale nel **terzo principio della termodinamica**, secondo cui l'entropia di una sostanza pura in uno stato cristallino a 0 K è 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 già 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, è possibile calcolare immediatamente la variazione standard di entropia per una qualsiasi reazione a 25 °C. Per la generica reazione  $aA + bB = cC + dD$

Si avrà:

$$\Delta S^0 = c \Delta S_c^0 + d \Delta S_d^0 - (a \Delta S_a^0 + b \Delta S_b^0)$$

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 ( $> 0 \text{ K}$ ), ha un valore finito. Va notata la differenza con l'entalpia: in quel caso, la determinazione di un valore assoluto non è 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 è nulla. Si deve realizzare che l'entalpia standard di formazione di una sostanza **non** è il valore assoluto dell'entalpia posseduta da quella sostanza: è semplicemente la **variazione** di entalpia relativa al processo di formazione della sostanza a partire dai suoi elementi.

### Secondo principio della termodinamica

Abbiamo visto che la variazione di entalpia per una reazione non è in grado di dirci se tale reazione è 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 validità 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  $-10^\circ\text{C}$  è un processo spontaneo.

In realtà, la variazione di entropia per un processo può rappresentare effettivamente un criterio generale di spontaneità, a condizione che tale variazione comprenda quella del sistema e quella del resto dell'universo.

Ciò rappresenta la sostanza del **secondo principio della termodinamica**: Per un qualsiasi processo spontaneo, la variazione di entropia dell'universo (cioè sistema più ambiente circostante) è positiva.

Dato che tutti i processi naturali sono spontanei, un'enunciazione equivalente del secondo principio è che l'entropia dell'universo è in continuo aumento. Il secondo principio della termodinamica costituisce un criterio di spontaneità del tutto generale: dato un qualsiasi processo, si deve valutare la variazione di entropia dell'universo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

A questo punto si possono avere tre casi:

1.  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ , allora il processo è spontaneo
2.  $\Delta S_{\text{universo}} < 0$ , allora il processo non è spontaneo (ma il processo inverso lo è).
3.  $\Delta S_{\text{universo}} = 0$ , allora il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneità: nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova dunque in condizioni di equilibrio.

### Energia libera di Gibbs

L'applicazione del secondo principio per decidere se un processo è spontaneo o meno è scomoda per il fatto che richiede la determinazione di  $\Delta S_{\text{universo}}$ . 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 è 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 può essere espresso in termini di energia libera di Gibbs. Per un processo isoterma (temperatura costante) e isobaro (pressione costante), il criterio di spontaneità è:

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

Avremo inoltre che  $\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{q_{\text{ambiente}}}{T}$  ma ciò è 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 uno scostamento solo infinitesimo dalla condizione di equilibrio, il che implica la reversibilità richiesta. Quindi:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \frac{q_{\text{ambiente}}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{q_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$\Delta H - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

$$\Delta G < 0$$

Per quanto appena visto, si può determinare la spontaneità di un processo isoterma e isobaro sulla base della variazione di energia libera di Gibbs ad esso associata (e riferita al solo sistema):

1.  $\Delta G < 0$ , allora il processo è spontaneo
2.  $\Delta G > 0$ , allora il processo non è spontaneo (ma il processo inverso lo è).
3.  $\Delta G = 0$ , allora il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneità: nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova dunque in condizioni di equilibrio.

La spontaneità di un processo chimico dipende dalla variazione di entalpia e da quella di entropia. Il segno e/o l'entità di queste variazioni determinano il segno di  $\Delta G$  e quindi la spontaneità del processo. Assumendo, come si trova generalmente, che  $\Delta H$  e  $\Delta S$  non varino molto con la temperatura, è chiaro che, se:

- Ho una reazione **endotermica** in cui c'è un **aumento del grado di disordine** allora avrò  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$ , e l'energia libera di Gibbs sarà negativa solo se mi trovo ad alte temperature.
- Ho una reazione **endotermica** in cui c'è una **diminuzione del grado di disordine** allora avrò  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S < 0$ , e l'energia libera di Gibbs sarà negativa solo se mi trovo a basse temperature.
- Ho una reazione **esotermica** in cui c'è un **aumento del grado di disordine** allora avrò  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ , e l'energia libera di Gibbs sarà sempre negativa.
- Ho una reazione **esotermica** in cui c'è una **diminuzione del grado di disordine** allora avrò  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ , e l'energia libera di Gibbs non sarà mai negativa.