

INDICE CORSO DI CHIMICA

Capitolo 1 - STECHIOMETRIA E FONDAMENTI DELLA TEORIA ATOMICA.....	1
1. Le origini della teoria atomica e le leggi della combinazione chimica.	1
2. Determinazione dei pesi atomici e delle formule molecolari.	3
3. Il concetto di mole.	8
4. Elementi, composti e miscele.	10
5. Simboli chimici.	11
6. Formule chimiche.	11
7. Reazioni chimiche.	13
8. Relazioni stechiometriche: l'equazione chimica.	14
9. Calcoli stechiometrici.	15
Capitolo 2 - STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI.....	18
1. Natura elettrica della materia.	18
• Esperimenti di J.J. Thomson.	19
• Contributo di Millikan.	21
2. La struttura dell'atomo: l'esperienza di Rutherford.	22
• Esperienza di Rutherford.	23
3. Origini della teoria quantistica.	24
• Ipotesi quantica di Planck.	24
• Effetto fotoelettrico.	25
4. L'atomo di Bohr.	26
5. Cenni sulla formulazione della meccanica quantistica.	28
6. L'atomo di idrogeno.	29
7. Atomi polielettronici.	38
8. Configurazioni elettroniche.	38
9. La tavola periodica.	40
10. Il raggio atomico.	42
11. Energie di prima ionizzazione.	42
12. Affinità elettroniche.	45
13. L'elettronegatività.	45
Capitolo 3 - IL LEGAME CHIMICO.....	46
1. Parametri della struttura molecolare: energie, distanze ed angoli di legame.	46
2. Introduzione ad una teoria sul legame chimico.	48
3. I legami ionici.	48
4. Il legame covalente.	55
5. Rappresentazione di Lewis.	56
6. Legami multipli.	57
7. Regola dell'ottetto e suo superamento.	57
8. Alcuni composti covalenti.	59
9. Legami polari e momenti dipolari.	61
10. Geometria molecolare: la teoria della repulsione dei doppietti di elettroni di valenza.	63
11. Geometria molecolare: ibridizzazione.	65
12. Orbitali molecolari: configurazioni elettroniche di molecole biatomiche omonucleari.	68
13. Orbitali molecolari: configurazioni elettroniche di molecole biatomiche eteronucleari.	73
14. Interazioni molecolari: dalle forze di Van der Waals ai legami idrogeno.	74

• Attrazioni dipolo-dipolo.....	74
• Forze di London.....	75
• Legami idrogeno.....	75
Capitolo 4 - TERMODINAMICA CHIMICA.....	76
1. Sistemi, stati e funzioni di stato.....	76
2. I principi della termodinamica.....	77
• Il primo principio della termodinamica.....	77
• Misura di ΔE	77
• Entalpia.....	78
• Variazioni entalpiche e trasformazioni spontanee.....	79
• Entropia e secondo principio della termodinamica.....	79
• Capacità termica.....	81
• Dipendenza dell'entropia dalla temperatura.....	81
• Il terzo principio della termodinamica.....	82
3. Interpretazione molecolare dell'entropia.....	82
Capitolo 5 - LO STATO GASSOSO.....	84
1. I gas ideali.....	84
• La legge di Boyle.....	84
• La legge di Charles e Gay-Lussac.....	85
• Il principio di Avogadro.....	86
• Equazione di stato dei gas perfetti.....	86
• Peso molecolare e densità dei gas.....	87
• La concentrazione molare.....	87
• La legge di Dalton.....	87
2. La teoria cinetica dei gas.....	88
3. Effusione dei gas: la legge di Graham.....	90
4. La distribuzione delle velocità molecolari.....	90
5. Gas non perfetti.....	91
6. La temperatura critica in relazione alle forze intermolecolari.....	93
7. Effetti termici nei processi di espansione e compressione adiabatica di un gas.....	95
Capitolo 6 - LO STATO SOLIDO.....	97
1. Proprietà macroscopiche dei solidi.....	97
2. Tipi di solidi.....	98
• Cristalli ionici.....	98
• Cristalli molecolari.....	99
• Solidi a reticolo covalente.....	99
• Cristalli metallici.....	100
3. Reticoli cristallini e celle elementari.....	100
4. Le strutture cristalline più comuni.....	101
5. Difetti in strutture solide.....	102
6. Legami metallici.....	104
7. Cenni sullo stato vetroso.....	106
Capitolo 7 - LE TRASFORMAZIONI DI FASE ED I RELATIVI EQUILIBRI.....	107
1. Caratteristiche dei liquidi e dei solidi.....	107
2. Cambiamenti di stato ed equilibrio dinamico.....	108
• Energetica delle trasformazioni di fase.....	108
• Equilibrio solido-liquido (fusione e solidificazione).....	109
• Equilibrio liquido-vapore (evaporazione e condensazione).....	110
• Equilibrio solido-vapore (sublimazione e brinamento).....	113
• Equilibrio solido-liquido-vapore: il punto triplo.....	114
3. Il diagramma di fase di una sostanza pura.....	115
4. Trasformazioni e curve di riscaldamento.....	116

Capitolo 8 - LE SOLUZIONI.....	119
1. Tipi di soluzioni.....	119
2. La solubilità e i parametri che la influenzano.....	121
3. Le equazioni che regolano le condizioni di equilibrio nei processi di solubilizzazione.....	122
• A gas - B gas.....	122
• A liquido - B liquido.....	123
• A gas - B liquido.....	123
• A solido - B liquido.....	124
4. La tensione di vapore delle soluzioni: la legge di Raoult.....	125
5. La separazione dei costituenti una soluzione: distillazione.....	128
6. Proprietà colligative delle soluzioni.....	128
• Ebullioscopia e crioscopia.....	128
• Curve di raffreddamento.....	129
Capitolo 9 - CINETICA CHIMICA.....	131
1. Equazione di reazione.....	131
2. Calore di reazione - Calore di formazione - Legge di Hess.....	131
3. Reazioni spontanee e reazioni reversibili.....	132
4. Velocità delle reazioni chimiche.....	132
5. Equazione cinetica ed ordine di reazione.....	134
6. Meccanismi di reazione.....	135
7. Effetti della temperatura e teoria delle collisioni.....	137
Capitolo 10 - L'EQUILIBRIO CHIMICO.....	139
1. Dalle velocità di reazione all'equazione che regola le condizioni di equilibrio: la legge di azione di massa.....	139
2. I parametri che possono influenzare le condizioni di equilibrio.....	142
• Effetti della variazione della temperatura.....	143
• Effetti della variazione del volume.....	143
• Effetti della variazione della pressione.....	144
• Effetti della presenza di un catalizzatore.....	144
• Effetti della concentrazione delle specie all'equilibrio.....	144
3. Trattazione termodinamica dell'equilibrio chimico.....	144
Capitolo 11 - IL PROBLEMA DEGLI EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA.....	146
1. La dissociazione dell'acqua.....	146
2. Acidi e basi: teoria di Arrhenius e teoria di Lowry-Brønsted.....	147
3. Forza degli acidi e delle basi.....	148
4. Costanti di ionizzazione degli acidi e delle basi.....	149
5. Idrolisi.....	150
6. Neutralizzazione.....	151
7. Prodotto di solubilità.....	151
Capitolo 12 - REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE.....	152
1. Stati di ossidazione.....	152
2. Il concetto di semireazione.....	154
3. Bilancio di reazioni di ossido-riduzione.....	155
4. Celle galvaniche.....	155
5. Equazione di Nerst.....	158
6. Elettrolisi e leggi di Faraday.....	159
7. Cenni sul fenomeno di corrosione.....	161

Capitolo 1

STECHIOMETRIA E FONDAMENTI DELLA TEORIA ATOMICA.

1.1 LE ORIGINI DELLA TEORIA ATOMICA E LE LEGGI DELLA COMBINAZIONE CHIMICA.

Ogni spiegazione dei fenomeni chimici si basa sulla “*teoria atomica della materia*”. E’ questa una teoria notevole per il dettaglio e l’accuratezza con cui descrive una parte apparentemente incomprensibile del mondo fisico: essa costituisce la più importante raccolta di idee nel mondo della scienza.

Ai filosofi dell’antica Grecia dobbiamo la prima intuizione che le innumerevoli sostanze che ci circondano sono costituite da un numero limitato di sostanze elementari. La teoria dei quattro elementi acqua, aria, fuoco e terra, proposta da EMPEDOCLE nel V secolo a.C., dominò la scienza chimica per quasi duemila anni e ne sopravvive il ricordo nel linguaggio ordinario, quando, dovendo descrivere un cataclisma naturale, si parla di <<furia degli elementi>>. Ad un altro filosofo greco, DEMOCRITO, dello stesso periodo, dobbiamo la prima formulazione della “teoria atomica”, cioè che la materia non può essere divisa all’infinito, ma esistono delle particelle indivisibili ed immutabili alle quali viene dato il nome di atomi. L’atomo dei greci fu proposto per risolvere un conflitto di logica: da una parte esisteva l’osservazione che gli oggetti naturali sono in uno stato continuo di trasformazione; dall’altra esisteva un fede incrollabile sulla permanenza delle cose reali. I greci sentirono che questo punto morto filosofico poteva essere superato se si fossero accettati atomi invisibili come costituenti permanenti dell’universo; le trasformazioni osservabili si sarebbero potute interpretare in termini del moto di tali atomi. Questa teoria fu solo il frutto di una speculazione filosofica senza basi sperimentali.

Le basi logiche che portarono a credere all’esistenza degli atomi furono fornite da DALTON, GAY-LUSSAC e AVOGADRO, con lavori pubblicati nei primi anni del 1800. Il loro merito fu l’interesse a provare un’idea effettuando un esperimento quantitativo; il loro successo fu la dimostrazione che vari dati sperimentali possono essere riassunti da un insieme limitato di generalizzazioni sul comportamento della materia.

Teoria atomica di DALTON.

L’idea dell’atomo espressa dai filosofi greci portò a pochi frutti scientifici sino all’inizio del XIX secolo, quando John DALTON, uno scienziato inglese, la usò per spiegare le leggi delle combinazioni chimiche. DALTON descrisse alcune proprietà; la lista delle quali costituisce quella che ora è nota come **Teoria atomica di DALTON:**

1. La materia è costituita da particelle definite dette atomi.
2. Gli atomi sono indivisibili. Nelle reazioni chimiche essi si trasformano; se da soli rimangono inalterati.
3. Tutti gli atomi di un certo elemento sono identici, sia per la massa sia per le altre proprietà.
4. Gli atomi di elementi diversi hanno massa e altre proprietà diverse.
5. Quando gli atomi di elementi diversi si combinano per formare i composti, si formano nuove e più complesse particelle; gli atomi che le costituiscono sono sempre presenti in un rapporto numerico definito.

Il contributo di DALTON non fu solo di proporre una concezione di grande originalità, ma di formulare chiaramente un complesso di ipotesi sulla natura degli atomi; un complesso che metteva in rilievo il peso come la proprietà atomica più importante. Poiché le leggi delle combinazioni chimiche costituirono la prima dimostrazione sperimentale convincente della correttezza delle idee di DALTON, esse rappresentano la base sperimentale della teoria atomica.

Si esaminino ora ciascuna di queste leggi, sia riguardo al ruolo che esse hanno avuto nello sviluppo della teoria atomica, sia riguardo al grado cui sono ancora valide a tutt'oggi.

La legge della conservazione della massa.

“Nelle reazioni chimiche non si osservano apprezzabili variazioni (perdita o acquisto) di massa”.

La legge della conservazione della massa indica che se dei reagenti chimici sono posti in un recipiente chiuso, che non permette la fuoriuscita di materia, dopo la reazione la massa del recipiente e del suo contenuto sarà identica a quella di prima. Mentre oggi ciò appare abbastanza ovvio, in passato quest'idea aveva creato qualche perplessità. Nei primi studi di questo tipo, sia i reagenti sia i prodotti spesso erano dei gas, e i gas, entrano o escono facilmente dai recipienti aperti. Fino a quando gli scienziati non furono sicuri di tener conto di tutti i reagenti e di tutti i prodotti, cioè di averli raccolti quantitativamente e pesati, la legge della conservazione della massa non ebbe una chiara evidenza.

La legge delle proporzioni definite.

“In un dato composto chimico, gli elementi costitutivi si combinano sempre nello stesso rapporto di massa, indipendentemente dall'origine e dal modo di preparazione del composto”.

La legge delle proporzioni definite era stata stabilita sperimentalmente prima che DALTON pubblicasse la sua teoria atomica nel 1807 ed il fatto che questa teoria fosse coerente con esperienze già note, costituì evidentemente un argomento a suo favore e ne accelerò l'adozione.

Tale legge costituisce, in molti casi, soltanto un'approssimazione grossolana del comportamento osservato. In primo luogo, la composizione ponderale di ogni composto dipende dai pesi atomici dei suoi elementi costitutivi. Per gli elementi con più di un isotopo, il peso atomico è un numero medio, il cui valore dipende dalla composizione isotopica, che può variare considerevolmente a seconda della fonte dell'elemento. Perciò il peso atomico di un elemento e la composizione ponderale dei suoi composti sono necessariamente soggetti a variazioni, e, di conseguenza, la legge delle proporzioni definite non risulta strettamente verificata. Vi è comunque, un'altra sorgente di più serie trasgressioni della legge delle proporzioni definite. Mentre è vero che i composti formati da molecole singole semplici mostrano una composizione atomica e ponderale definita, è anche un fatto provato sperimentalmente che vi è una variazione evidente nel numero relativo di atomi nei solidi ionici. Le sostanze la cui composizione atomica è variabile sono dette *“composti non stechiometrici”*; i casi più cospicui si trovano tra i solfuri e gli ossidi dei metalli di transizione.

In effetti si consideri un composto formato da molecole semplici, distinte, come l'ossido di azoto, NO. E' chiaro che affinché la composizione atomica dell'ossido di azoto si discosti dal rapporto 1/1, è necessario modificare in qualche modo la composizione atomica di ciascuna molecola dell'ossido d'azoto. Ma la più lieve variazione effettuabile in una molecola di ossido d'azoto è di aggiungerle o un atomo di azoto o un atomo di ossigeno. Ne risulta la formazione di N₂O o di NO₂, composti entrambi le cui proprietà chimiche sono distinte da quelle dell'ossido di azoto. Si può quindi concludere col dire che non è possibile alcun cambiamento nella composizione atomica dell'ossido d'azoto senza creare nuove specie chimiche. Le composizioni atomiche ponderali dell'ossido l'azoto sono perciò costanti e questo ed altri composti molecolari obbediscono alle legge delle proporzioni definite.

I composti solidi, che non contengono molecole discrete, presentano una situazione completamente diversa. E' possibile preparare cristalli di ossido di titanio, TiO, con un rapporto atomico di 1/1; tuttavia se vengono variate le condizioni di preparazione, è possibile ottenere cristalli la cui composizione può variare da Ti_{0,75}O a TiO_{0,69}; l'ossido di titanio non obbedisce pertanto alla legge della composizione definita.

E' bene osservare che alcuni dei composti impiegati dai chimici nei primi anni del diciannovesimo secolo per “provare” la legge delle proporzioni definite, erano in effetti non stechiometrici. Le variazioni di composizione cadevano d'altra parte nei limiti d'incertezza sperimentale piuttosto ampi delle analisi chimiche di quel tempo. Così questa legge, tanto importante per lo sviluppo della teoria atomica e che oggi costituisce la base per qualsiasi calcolo stechiometrico, rappresenta soltanto un'approssimazione, provata in partenza da dati inadeguati a dimostrare le sue manchevolezze. Si tratta di una situazione comune alla scienza fisica: le leggi vengono derivate da esperienze ed hanno una validità determinata dalla precisione dell'esperimento e dal numero di casi indagati. A mano a mano che esperienze più accurate vengono effettuate in condizioni più varie, le leggi possono avere bisogno di essere perfezionate o debbono venire scartate a favore di una concezione più generale. E' stato utile, perciò, conservare l'idea delle proporzioni definite, riconoscendone tuttavia i limiti.

La legge delle proporzioni multiple.

“Quando due elementi formano più composti, le diverse masse di uno che si combinano con la medesima massa dell'altro sono in un rapporto di numeri interi piccoli”.

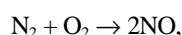
I composti dell'azoto con l'ossigeno costituiscono un classico esempio. Difatti i pesi di azoto che si combinano con 16 grammi di ossigeno in N_2O , NO e NO_2 sono rispettivamente 28, 14 e 7 g che stanno nel rapporto di 4 : 2 : 1.

La legge delle proporzioni multiple era un'espressione ed un sostegno delle idee di DALTON sulla struttura atomica della materia.

La legge delle proporzioni equivalenti.

“Si considerino due sostanze A e B, elementi o composti, capaci di reagire tra loro e con una terza sostanza C. Uno stesso peso di C reagirà con pesi diversi di A e B; il rapporto dei pesi di A e di B è un certo numero, generalmente non intero, che si indicherà con R. Se A reagisce direttamente con B, la legge delle proporzioni equivalenti dice che il rapporto r del peso reagente di A e quello di B è uguale a R, oppure è un multiplo semplice o un frazione di R, cioè: $r=nR$, dove n è un numero intero oppure un rapporto di numeri interi”.

Chiarifichiamo con un esempio. L'azoto (A) e l'ossigeno (B) reagiscono con l'idrogeno (C), per formare rispettivamente ammoniaca (NH_3) e acqua (H_2O). Un grammo di idrogeno reagisce con 4.66 g di azoto per formare ammoniaca e con 8,0 g di ossigeno per formare acqua. R è perciò $4,6/8,00 = 0,583$. Ora, l'azoto e l'ossigeno possono formare tra loro cinque composti; consideriamo la reazione:



in cui r, cioè il rapporto del peso reagente dell'azoto a quello dell'ossigeno, è $28/32=0,875$. Secondo la legge delle proporzioni equivalenti,

$$n = 0,875/0,583 = 3/2.$$

Per altri composti dell'azoto e dell'ossigeno, n ha valori differenti, ma ognuno di essi è il rapporto di numeri interi.

E' facile constatare che il rapporto R è semplicemente il rapporto di date particelle di A rispetto a particelle di B, moltiplicato per il rapporto dei pesi di queste particelle. La reazione diretta di A con B, preleva particelle di A e di B in un rapporto di numeri interi, che, una volta moltiplicato per il rapporto dei pesi delle particelle A e B, dà il rapporto r. Poiché sia R che r sono collegati dallo stesso fattore a rapporti interi, questi devono essere in relazione tra loro per mezzo di un moltiplicatore (n) che è il rapporto di numeri interi.

1.2 DETERMINAZIONE DEI PESI ATOMICI E DELLE FORMULE MOLECOLARI.

Data l'esistenza di atomi di peso caratteristico, e data la loro tendenza a combinarsi nel rapporto di numeri interi, si consideri il problema di determinare sia i pesi atomici che le formule molecolari. E' evidente che se uno di questi fosse noto, l'altro potrebbe essere facilmente determinabile. Se, ad esempio, fosse noto che nell'ossido rameico vi è esattamente un atomo di ossigeno per ogni atomo di rame, il fatto sperimentale che in CuO vi sono 63,5 g di rame per ogni 16 g di ossigeno, significherebbe che i pesi medi relativi di un atomo di rame e di un atomo di ossigeno stanno nel rapporto di 63,5 a 16. In altre parole, il peso atomico del rame sarebbe di 63,5 in una scala che prenda il peso atomico dell'ossigeno uguale a 16. E' così semplice vedere come i pesi atomici possano essere determinati, se le formule sono note; naturalmente il processo è facilmente invertibile; se sono noti i pesi atomici, è facile determinare le formule. Il problema che i chimici dei primi anni del diciannovesimo secolo si sono trovati ad affrontare, era quello di determinare *contemporaneamente* i pesi atomici e le formule, poiché entrambe non erano note.

L'opera di GAY-LUSSAC, pubblicata nel 1808, fornì ciò che divenne la base definitiva per determinare le formule molecolari. Un'indagine sulle reazioni gassose mostrò che *“i volumi secondo i quali i gas si combinano, misurati in condizioni di temperatura e di pressione uguali, stanno approssimativamente nel rapporto di numeri interi piccoli”*. Ad esempio: 1 m³ di azoto combinandosi con 1 m³ di ossigeno produce 2 m³ di ossido d'azoto.

Fu, poi, AVOGADRO, nel 1811, che seppe trarre le più brillanti deduzioni da queste esperienze. Egli capì che il volume di un gas doveva essere in relazione molto semplice col numero di particelle contenute. Il risultato principale del suo lavoro fu l'enunciazione della famosa ipotesi che: *"volumi uguali di gas chimicamente differenti contengono lo stesso numero di particelle purché a pari condizioni di temperatura e pressione"*. Per spiegare come da due volumi di gas reagente si ottengono due volumi di composto egli fu portato a pensare che le molecole dei gas fossero biatomiche. Pertanto, con l'ipotesi che gli elementi gassosi avrebbero potuto essere formati da *molecole poliatomiche*, AVOGADRO fece notare che i rapporti volumetrici che accompagnano la formazione dell'ossido d'azoto possono essere spiegate dicendo che:

1. azoto + ossigeno \rightarrow ossido d'azoto;
2. 1 volume + 1 volume \rightarrow 2 volumi;
3. n molecole + n molecole \rightarrow $2n$ molecole;
4. $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$;
5. $N_4 + O_4 \rightarrow 2N_2O_2$;

Le righe 1 e 2 rappresentano fatti sperimentali. La riga 3 combina l'ipotesi *<<volumi uguali - numeri uguali>>* con quella che gas elementari possono essere poliatomici ed evita la necessità di scindere gli atomi offrendo l'alternativa di scindere le molecole poliatomiche. Le righe 4 e 5 contengono due proposte di formule molecolari coerenti con i dati sui volumi di combinazione. Si osserva, però, che, come indica la riga 5, le formule di questi elementi poliatomici sono rimaste non definite, per cui si resta ancora senza uno schema per determinare in maniera sicura pesi atomici e formule molecolari.

In effetti, tra il 1811 ed il 1858, il problema di determinare la scala dei pesi atomici venne sempre più dibattuto. Furono proposte soluzioni che dovettero poi venire abbandonate quando esse non erano in grado di spiegare i fatti sperimentali sempre più numerosi che si venivano scoprendo. La soluzione definitiva fu fornita nel 1858 da Stanislaw CANNIZZARO e richiedeva solo una lieve estensione del ragionamento di AVOGADRO.

Analisi di CANNIZZARO.

Il punto di partenza del **metodo di CANNIZZARO per la determinazione dei pesi atomici** è il concetto che *una molecola debba contenere un numero intero di atomi di ogni suo elemento costitutivo*. Da tale concetto deriva facilmente che in una grammo-molecola (*massa in grammi di una sostanza molecolare pari al suo peso molecolare*) di un composto debba esservi almeno un grammo-atomo (*massa in grammi di un elemento pari al suo peso atomico*) di un dato elemento oppure un multiplo intero di esso. Pertanto, se si analizza una serie di composti di tale elemento e si paragonano i pesi dell'elemento contenuti in una grammo-molecola dei vari composti, è ovvio che tutti questi pesi *siano multipli interi di qualche numero che molto probabilmente non è altro che il grammo-atomo di tale elemento*.

Ora il problema di base per l'utilizzo del metodo di CANNIZZARO è quello della determinazione dei pesi molecolari dei composti. A tal fine si ricorre al principio di AVOGADRO. Difatti, poiché in eguali condizioni di pressione e temperatura, volumi uguali di gas contengono un numero eguale di molecole, i pesi di questi volumi devono stare nello stesso rapporto dei pesi delle loro molecole o dei loro pesi molecolari. In tal modo, disponendo di una tale serie di pesi molecolari relativi, CANNIZZARO stabilì che il peso molecolare dell'idrogeno debba essere 2.

Allo scopo di illustrare il procedimento di CANNIZZARO per la determinazione dei pesi atomici, illustriamo a grandi linee **la determinazione del peso atomico dell'ossigeno**.

1. In primo luogo *si determinano i pesi molecolari di alcuni composti gassosi dell'ossigeno*. Per far ciò si misurano le loro densità rispetto all'idrogeno ad eguali valori di temperatura e pressione e da queste si ricavano i loro pesi molecolari. Ad esempio, da misure effettuate, si ottiene che la densità dell'ossido nitrico è quasi esattamente quindici volte quella dell'idrogeno, per cui, in una scala in cui l'idrogeno è posto uguale a 2, il peso molecolare dell'ossido nitrico è 30.
2. Il secondo passo consiste nella *determinazione del peso di ossigeno contenuto in una grammo-molecola di ciascun composto*. Ebbene da analisi chimica si ricava la composizione del composto in percento o in frazione ponderale. La frazione ponderale di ossigeno moltiplicata per il peso molecolare fornisce la quantità desiderata. Ad esempio, quando un grammo di ossido nitrico viene decomposto nei suoi elementi, si ottengono 0.533 g di ossigeno, per cui in 30 g di ossido nitrico vi sono $30 \times 0.533 = 16$ g di ossigeno.

Composto	Peso molecolare relativo a $H_2=2$	Peso di ossigeno in una grammo-molecola
Acqua	18	16
Ossido nitrico	30	16
Ossido nitroso	44	16
Biossido d'azoto	46	32
Anidride solforosa	64	32
Anidride carbonica	44	32
Ossigeno	32	32
Ozono	48	48

3. Il terzo ed ultimo stadio consiste nell'*esame di questi dati alla ricerca di numeri interi*. Il peso più piccolo di ossigeno in una grammo-molecola di un composto è di 16 g e tutti gli altri sono multipli interi di esso, per cui sembra di poter affermare che il peso atomico dell'ossigeno è 16. In effetti tutti i risultati della tabella sono multipli di 8, per cui si potrebbe anche concludere che 8 è il peso atomico dell'ossigeno; tuttavia il fatto che i multipli dispari di 8 non compaiono nella tabella, ci induce a ritenere pari a 16 il peso atomico dell'ossigeno.

In maniera analoga tale procedimento può essere utilizzato per la determinazione dei pesi atomici di altri elementi capaci di formare una serie di composti gassosi.

In definitiva CANNIZZARO, mediante un'intelligente combinazione della legge delle proporzioni multiple e del principio di AVOGADRO, risolse il problema della determinazione dei pesi atomici e quindi delle formule molecolari.

Il metodo di CANNIZZARO si limitò inizialmente alla determinazione dei pesi atomici di elementi che formano composti gassosi. **Una scala di pesi atomici completa** fu possibile ottenerla in seguito utilizzando altre due leggi: la legge di DULONG e PETIT sulle capacità termiche degli atomi e la legge di MENDELEEV sulla periodicità chimica.

Nel 1819 **DULONG e PETIT** misurarono il calore specifico, *ossia il numero di calorie (cal) richiesto per innalzare di 1 grado Celsius la temperatura di 1 grammo di sostanza*, di numerosi metalli. Poiché un grammo-atomo di elementi diversi contiene lo stesso numero di atomi, moltiplicando il calore specifico di ogni elemento per il suo grammo-atomo, si ottiene il calore necessario per innalzare di un grado Celsius un numero fisso di atomi di qualsiasi sostanza. Ad ogni modo i due studiosi scoprirono che il prodotto del calore specifico di un elemento per il proprio peso atomico era, per alcune sostanze, un costante pari a 6:

$$\text{calore specifico (cal/g} \times \text{grado)} \times \text{peso atomico (g/g atomo)} \cong 6 \text{ (cal/grado} \times \text{g atomo)}$$

DULONG e PETIT ammisero che questa fosse una relazione universale e che, se questa legge non veniva osservata, ciò significava che si era impiegato un peso atomico errato. Essi trovarono inoltre che era possibile *correggere* i pesi atomici imprecisi moltiplicando per rapporti interi. In tal modo essi trovarono una relazione che ancora oggi si ritiene precisa entro certi limiti; difatti la capacità termica di una mole di atomi allo stato solido è di circa 6 calorie per grado Celsius.

Nel 1869, **MENDELEEV** pubblicò una tabella in cui ordinava gli elementi secondo i pesi atomici determinati gradualmente con il metodo di CANNIZZARO. La tabella conteneva spazi vuoti che corrispondevano agli elementi non ancora scoperti o a quelli i cui pesi atomici non erano noti o erano stati calcolati male. Questi spazi vuoti (o la loro assenza) favorivano la determinazione degli altri pesi atomici.

Finora si è affrontato esclusivamente il problema della determinazione di una scala di pesi atomici, tuttavia resta ancora **la questione relativa al calcolo dei valori precisi dei pesi atomici**. Per poter affrontare tale ultima questione è opportuno prima chiarire **le basi dei valori numerici nella scala dei pesi atomici**. Ebbene, per un lungo periodo, i fisici hanno considerato la massa dell'isotopo più abbondante dell'ossigeno, O^{16} , come pari a 16, mentre i chimici consideravano il peso atomico medio della miscela naturale degli isotopi dell'ossigeno (O^{16} , O^{17} ed O^{18}) come esattamente 16. Queste due considerazioni portarono a due diverse scale di peso atomico. Nel 1961, entrambe le scale furono abbandonate e sostituite da una scala unificata basata sul considerare pari a 12 il peso atomico dell'isotopo più abbondante del carbonio, ^{12}C .

Ad ogni modo, esistono tre importanti metodi per il calcolo dei valori precisi dei pesi atomici:

- determinazione accurata dei pesi di reazione e combinazione;
- determinazione accurata della densità dei gas;
- spettrometria di massa.

I primi due sono perfezionamenti dei metodi classici già discussi, mentre il terzo costituisce un approccio completamente diverso.

Il metodo dei pesi di combinazione consiste nell'effettuare qualche reazione che interessi l'elemento di peso atomico sconosciuto ed un altro elemento di peso atomico noto. Poiché gli atomi si combinano in un rapporto di numeri interi piccoli, il rapporto dei pesi di combinazione è esattamente uguale al rapporto dei pesi atomici o è un multiplo intero di esso. Ad esempio, si trova che 1,292 g di argento (Ag) reagiscono con 0,9570 g di bromo (Br) formando il bromuro di argento (AgBr).

Il rapporto dei pesi reagenti

$$1,292/0,9570=1,350$$

è uguale al rapporto dei pesi atomici, per cui prendendo

$$N_{\text{Ag}}=107,87,$$

si trova che:

$$N_{\text{Br}}=107,87/1,350=79,90$$

Tale metodo ha fornito la maggior parte dei pesi atomici oggi accettati, ma va tenuto presente che, nel suo utilizzo, è necessario usare molta attenzione affinché i reagenti siano molto puri, le razioni abbiano un decorso quantitativo e risultino composti di composizione definita.

Il metodo delle densità dei gas consiste nella determinazione accurata delle densità dei gas di cui si vuole conoscere il peso atomico (o quello molecolare). Tale metodo si basa essenzialmente sul principio di AVOGADRO <<volumi uguali - numeri uguali>>, per il quale le densità gassose stanno nel rapporto dei pesi molecolari dei gas. In effetti il principio di AVOGADRO si rivela esatto soltanto a pressioni molto basse, mentre per gas a pressione atmosferica non risulta strettamente valido a causa delle forze intermolecolari diverse per gas differenti.

Vediamo come sia possibile tener conto dell'esistenza delle forze intermolecolari. In effetti l'esperienza e la teoria cinetica dei gas ci dicono che alla pressione limite zero, cioè quando le molecole sono notevolmente lontane e le forze tra di loro sono trascurabili, la densità δ dei gas deve essere esattamente proporzionale alla pressione P:

$$\delta=\alpha P \text{ (assenza di forze intermolecolari)}$$

dove la costante di proporzionalità α può essere intesa come la densità che un gas avrebbe alla pressione di 1 atm. ($P=1$) se tra le sue molecole non agissero forze.

Quando i gas si trovano ad una pressione finita e le forze intermolecolari sono rilevanti, deve esistere un termine di correzione; la soluzione più semplice è la seguente:

$$\delta=\alpha P+\beta P^2 \Leftrightarrow \delta P=\alpha+\beta P$$

Per trovare α basta riportare in un diagramma il rapporto misurato tra la densità e la pressione come funzione della pressione e di trovare l'intersezione della linea retta risultante. In tal modo è possibile ricavare le densità ideali dei gas, che possono essere utilizzate per calcolare i pesi molecolari. Ad esempio, la densità ideale del gas neon (Ne) è 0,9004 g/litro, mentre quella dell'ossigeno (O) è 1,428 g/litro, entrambe ad 1 atm. e 273,1 °K. Poiché uguali volumi di gas contengono numeri uguali di molecole, il rapporto della densità dei gas deve essere uguale al rapporto dei pesi molecolari. Si trova che:

$$N_{\text{O}_2} = 31,99$$

$$N_{\text{Ne}}=0,9004/1,428*31,99=20,18$$

Il metodo della spettrografia di massa consente di fornire i valori più precisi dei pesi atomici ed è realizzato utilizzando un apposito strumento detto *spettrografo di massa*, che, in realtà, è principalmente utilizzato per la misura della massa atomica.

Lo *spettrografo di massa* consta essenzialmente di tre parti principali:

- una sorgente di ioni gassosi;
- una zona disperdente evacuata;
- un rivelatore.

La *sorgente ionica* è, tipicamente, una piccola camera in cui atomi o molecole gassose vengono bombardati da un fascio di elettroni ad alta energia, ottenuti da un filamento riscaldato. L'urto degli elettroni con le molecole produce ioni positivi, alcuni dei quali sono soltanto frammenti della molecola originale.

Alcuni di tali ioni positivi vengono accelerati da un campo elettrico (di tensione V) ed attraversano rapidamente un *tubo ad alto vuoto* in cui sono sottoposti all'azione di un campo magnetico. Il tubo è realizzato a vuoto molto spinto di modo che gli ioni possano muoversi senza eccessivi intralci.

L'azione del campo magnetico è tale che gli ioni seguano traiettorie circolari i cui raggi sono dati da:

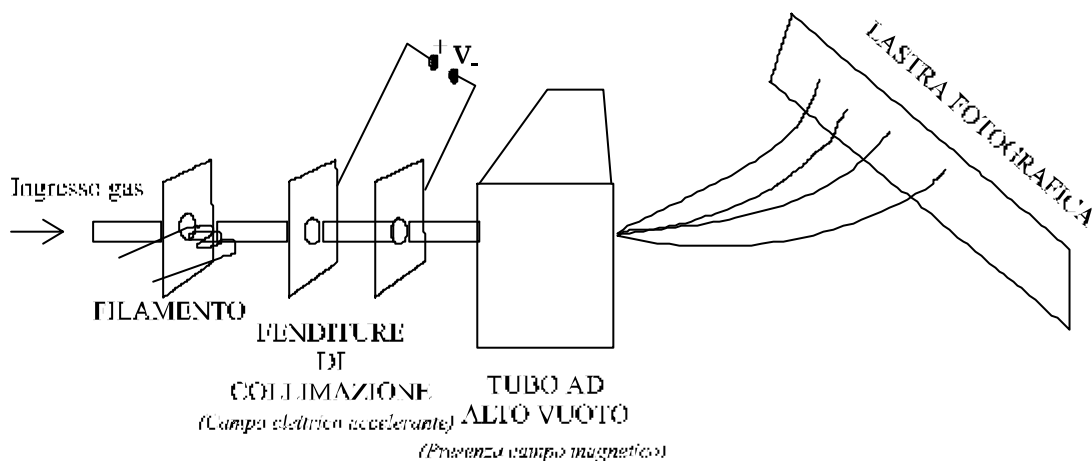
$$\frac{1}{r^2} = \frac{B^2}{2V} \cdot \frac{e}{m}$$

B = valore del campo magnetico

V = caduta di potenziale che fornisce l'accelerazione degli ioni

e/m = rapporto carica/massa di ciascun ione

Gli ioni che hanno lo stesso rapporto carica/massa percorrono la stessa traiettoria. Il percorso di massimo raggio è quello degli ioni il cui rapporto carica/massa è minimo.



Il *rivelatore*, che può essere una lastra fotografica, intercetta le traiettorie degli ioni e registra la posizione e l'intensità di ciascun fascio ionico. Per ogni immagine registrata sulla lastra è possibile trovare il raggio di curvatura della corrispondente traiettoria ionica e può essere calcolato il rapporto carica/massa dello ione in questione. Poiché la carica elettrica è la stessa, si riesce così a calcolare la massa di ciascun ione e quindi il suo peso atomico. In effetti è possibile effettuare i più accurati confronti tra le masse dei frammenti che si trovano l'uno vicino all'altro sulla lastra fotografica, cioè lo spettrografo di massa è capace di risolvere le piccole differenze di massa esistenti tra questi frammenti e, quindi, permette la precisa determinazione delle masse degli isotopi di un dato elemento. A tal proposito va ricordato che il peso atomico degli elementi che hanno più di un isotopo è il numero medio il cui valore dipende dalle quantità relative di ciascun isotopo. Pertanto si rende necessaria la determinazione accurata delle quantità relative degli isotopi di un elemento prima di poter calcolarne il peso atomico. Ciò lo si ottiene sempre con lo spettrografo di massa, solo che anziché registrare gli ioni fotograficamente, il rivelatore effettua una misura elettrica dell'intensità di ogni raggio ionico.

1.3 IL CONCETTO DI MOLE.

Ad ogni sistema materiale risulta utile associare una quantità che sia proporzionale al numero di oggetti elementari che lo costituiscono; oggetti elementari la cui identità conviene definire volta per volta a seconda dell'utilità.

Prima di fare ciò, diamo alcune definizioni elementari:

- **La massa atomica relativa (o peso atomico relativo)** è definita come *rapporto tra la massa assoluta dell'atomo (o quella mediata fra i diversi isotopi) e la dodicesima parte della massa dell'atomo ^{12}C* .

$$A_r = \frac{m}{\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})}$$

- **La massa molecolare relativa (o peso molecolare relativo)** è definita come *rapporto tra la massa assoluta della molecola (o quella mediata fra i diversi isotopi che la costituiscono) e la dodicesima parte della massa dell'atomo ^{12}C* .

Talvolta, però, la massa molecolare è una quantità indefinibile, perché indefinibile è la molecola, ossia è una sostanza nella quale non vi sono molecole discrete. In tal caso è sempre possibile assegnare una **massa formula o peso formula** (e quindi una massa formula relativa o peso formula relativo), che rappresenta la *somma delle masse degli elementi presenti nella formula del composto*.

Il modo migliore per imparare a calcolare i pesi formula è di eseguire qualche esempio. Qui introdurremo una procedura operativa che in seguito sarà sempre impiegata quella di arrotondare i pesi atomici a tre cifre significative prima di eseguire i calcoli, tranne quando sono richieste più cifre significative.

Calcoliamo il peso formula dell'aspirina, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$:

$$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = 9\text{C} + 8\text{H} + 4\text{O} = (9 \times 12,0) + (8 \times 1,01) + (4 \times 16,0) = 108 + 8,08 + 64,0 = 180.$$

La quantità che associamo ad ogni sistema materiale la indicheremo come *quantità di sostanza* e la sua unità di misura è la **mole**.

Si definisce **mole** la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti atomi sono contenuti in 12 g di carbonio 12 (^{12}C).

La quantità di sostanza chiamata mole corrisponde al suo peso formula espresso in grammi. L'unità SI per la quantità di sostanza è chiamata *mole*, abbreviato *mol*. La mole, in un certo senso, è un'unità simile alla dozzina, è usata per indicare un certo numero di cose. Possono essere atomi, molecole, elettroni, o qualsiasi altra cosa che si desideri considerare. La grandezza è stata scelta in modo che considerando una mole di atomi di un certo elemento, la massa di quella mole *in grammi* ha un valore numerico che corrisponde al peso atomico dell'elemento. Una mole di atomi di sodio, per esempio, ha una massa di 22,98977 g, perché il peso atomico del sodio è 22,98977. Analogamente, una mole di atomi di cloro ha una massa di 35,453 g, dato che il peso atomico del cloro è 35,453. La cosa importante, comunque, è che *una mole di atomi di sodio contiene esattamente lo stesso numero di atomi di una mole di atomi di cloro*.

In base al fatto che l'idea della mole può essere applicata all'unità formula tanto bene quanto agli atomi, risulta semplificata la determinazione della massa di una mole di unità formula. Tutto quello che serve è il peso formula. In una mole di NaCl vi sono tanto numeri di unità formula di NaCl quanti atomi in una mole di atomi di sodio. Il peso di una mole di NaCl in grammi è quindi numericamente uguale al peso formula di NaCl, che è 58,443.

La massa di una sostanza che risulta uguale a una mole è chiamata **massa molare**, con unità g/mol (g per mole). Per esempio, il peso formula dell'aspirina è 180, così la sua massa molare è 180 g/mol.

Il numero di unità formula in una mole è così grande che in realtà non è possibile tenerne esattamente conto; infatti una mole di una sostanza pura contiene $6,023 \times 10^{23}$ unità formula di quella sostanza. Questo numero è chiamata **numero di AVOGADRO** e può essere facilmente determinato calcolando il rapporto fra la quantità di ^{12}C considerata (12 g) e la massa di un singolo atomo di ^{12}C :

$$N = \frac{0.012 \text{ kg}}{12 \times 1.660531 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

In effetti tale costante rappresenta proprio il numero di atomi contenuti in un grammo-atomo di ogni elemento o il numero di molecole contenute in una grammo-molecola di un qualsiasi composto.

Quindi la definizione data mette in rilievo che la mole si riferisce ad un numero fisso di qualsiasi tipo di entità elementari.

Se, inoltre, definiamo **l'unità di massa atomica (u.m.a.)** come *la dodicesima parte della massa dell'atomo di carbonio che possiede 6 neutroni (^{12}C)*:

$$\text{u.m.a.} = \frac{1}{12} \times 12 \times 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

si vede come il numero di AVOGADRO sia pari a:

$$N = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ u.m.a.}}$$

Ad ogni modo, l'uso del termine mole impone che si specifichi la natura delle entità elementari che si vogliono enumerare. È corretto parlare di una mole di elio, una mole di elettroni o una mole di Na^+ , intendendo rispettivamente un numero di Avogadro di atomi, elettroni o ioni, tuttavia espressioni come una mole di ossigeno senza altra specificazione risultano equivocate; bisognerà, invece, specificare se si tratta di una mole di atomi di ossigeno (O) o di molecole (O_2), cioè bisognerà riferirsi ad una mole di atomi di ossigeno o una mole di molecole di ossigeno rispettivamente.

È pratica comune tra i chimici, comunque, lasciare che il nome dell'elemento stia ad indicare la sua forma più frequente. Così una mole di O_2 indica una mole di ossigeno, mentre una mole di O indica una mole di atomi di ossigeno.

Il problema che ora ci poniamo è quello di stabilire quale relazione esiste tra la massa di un sistema e l'ammontare di sostanza (numero di moli). Ovviamente la relazione dipende dalla definizione che si è fatta della identità degli oggetti elementari costitutivi del sistema.

Detto ciò, cominciamo con il determinare la massa di una mole di atomi di un elemento chimico. La massa effettiva di un atomo è data da:

$$m = A_r \cdot \frac{m(^{12}\text{C})}{12}$$

per cui la massa di una mole di tali atomi è data da:

$$m(\text{mole}) = N \cdot m = N \cdot A_r \cdot \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = A_r$$

cioè la massa atomica relativa espressa in grammi rappresenta la massa di una mole di atomi.

Definita la grandezza:

$$\text{massa molare (M)} = \frac{\text{massa}}{\text{ammontare di sostanza}} \text{ g mol}^{-1} = m (\text{mole}) = A_r \text{ g mol}^{-1}$$

si ottiene che:

$$\text{ammontare di sostanza (numero di mole)} = \frac{\text{massa}}{\text{massa molare}} = \frac{\text{massa}}{\text{massa atomica relativa}}$$

Quanto visto applicato agli atomi può essere esteso immediatamente alle molecole o ad aggregati atomici genericamente come unità formula nel modo seguente:

$$n = \frac{m}{M}$$

n = numero di mole

m = peso della sostanza

M = peso atomico/molecolare/formula.

1.4 ELEMENTI, COMPOSTI E MISCELE.

Quando la materia si trasforma, in seguito a reazioni chimiche, *le più semplici sostanze* che si ottengono si chiamano **elementi**. Non è possibile trovare materia più resistente, i mezzi chimici sono incapaci di decomporre gli elementi in sostanze più semplici. Gli elementi costituiscono quindi la forma più semplice di materia che è possibile incontrare in laboratorio. Alcuni esempi di elementi sono l'argento, l'oro, il ferro e l'ossigeno. I ricercatori hanno scoperto 105 elementi diversi, alcuni dei quali relativamente rari.

Gli elementi si combinano in varie proporzioni per formare tutte le più complesse sostanze esistenti in natura. L'idrogeno e l'ossigeno si combinano per formare acqua, ferro e ossigeno per formare ruggine. La parola **composto** è usata per descrivere *una sostanza formata da due o più elementi in cui gli elementi sono combinati in un rapporto costante*. Per esempio, l'acqua è composta da idrogeno e ossigeno; nell'acqua, qualunque sia la sua provenienza, idrogeno e ossigeno sono sempre in un rapporto di 1 g di idrogeno a 8 g di ossigeno. L'acqua ossigenata (perossido di idrogeno) è un altro composto formato da idrogeno e ossigeno, dove questi due elementi sono combinati in un diverso rapporto costante, 1 g di idrogeno per 16 g di ossigeno.

Gli elementi e i composti sono esempi di **sostanze pure**. La composizione di una sostanza pura è sempre la stessa, indipendentemente dalla sua origine.

Comunque, le sostanze pure non sono frequenti; di solito si incontrano miscele di composti o di elementi. Contrariamente alle sostanze pure, le **miscele hanno composizione variabile**; zucchero e acqua sono esempi di composti, ma quando lo zucchero è sciolto nell'acqua, si forma una miscela la cui composizione dipende dalla quantità di zucchero che è stato disciolto nell'acqua.

Le miscele possono essere classificate come:

- omogenee;
- eterogenee.

Una **miscela omogenea** ha le stesse proprietà (come densità e composizione) in tutte le sue parti. Esempi sono le miscele ben agitate di acqua e zucchero o acqua e sale. Una *soluzione* viene definita come una miscela omogenea.

Una **miscela eterogenea** è composta da due o più parti, o fasi, che differiscono nelle proprietà. Una miscela di benzina e acqua è un esempio di miscela composta da due fasi; la benzina galleggia e l'acqua si separa in basso. Un altro esempio è rappresentato da una miscela formata da acqua e ghiaccio; anche se entrambe le fasi hanno la stessa composizione, la maggior parte delle altre proprietà sono diverse.

1.5 SIMBOLI CHIMICI.

I **simboli chimici** sono abbreviazioni usate per indicare i nomi degli elementi. A ciascuno degli elementi è stato assegnato un simbolo chimico, che viene usato per scrivere le formule e le equazioni chimiche. Nella maggior parte dei casi i simboli sono formati da una o due lettere; il simbolo del carbonio è C, del bromo è Br e del bario Ba. In alcuni casi i simboli sono derivati dai nomi latini assegnati a questi elementi dagli alchimisti al momento della scoperta.

Riguardo al simbolo, la prima lettera è sempre maiuscola e la seconda minuscola. Per esempio, il simbolo del rame è Cu, e non CU. Questa regola deve essere seguita con attenzione, in modo da evitare confusioni fra simboli diversi, come Co (cobalto) e CO (ossido di carbonio).

1.6 FORMULE CHIMICHE.

Per **formula chimica** si intende la scrittura sintetica, internazionale, a mezzo di indici e simboli chimici, di una sostanza composta.

Le formule sono quindi le *parole del codice o linguaggio dei chimici* e pertanto devono essere intese, scritte ed impiegate secondo tale codice. È bene sottolineare che una formula chimica non è qualcosa di astratto, nata per caso dal cervello di uno studioso, ma è un esito sperimentale. Ad essa si arriva infatti per gradi, attraverso operazioni manuali ed elaborazioni matematiche.

Le formule chimiche forniscono molti tipi di informazione. In un certo senso, la formula chimica per un composto rappresenta il modo più breve per scriverne il nome; analogamente, i simboli chimici rappresentano il nome degli elementi. La caratteristica più importante di una formula, comunque, è che essa specifica la composizione di una sostanza chimica complessa.

Il tipo più semplice di formula chimica è dato dalla **formula minima**, che si limita ad indicare soltanto gli atomi costituenti il composto nel loro rapporto numerico di combinazione.

Ad esempio, l'acqua è un composto chimico costituito da idrogeno ed ossigeno nel rapporto atomico di 2 : 1. La sua formula minima viene quindi costruita scrivendo i simboli dell'idrogeno e dell'ossigeno e ponendo in basso a destra i numeri 2 ed 1 rispettivamente. Dato che, per convenzione, il numero 1 non viene trascritto, la formula minima dell'acqua risulta H_2O .

Il procedimento per la determinazione della formula minima di un composto è il seguente:

1. si prende una certa quantità della sostanza di cui si vuole determinare la formula; attraverso un procedimento di analisi (*Analisi Qualitativa*) si ricercano e si stabiliscono le specie chimiche semplici in essa presenti, ossia si determinano quali sono gli elementi che combinandosi tra loro hanno dato la sostanza composta;
2. si prende poi una determinata quantità di sostanza ed attraverso un altro procedimento (*Analisi Quantitativa*) si determinano le quantità di ogni elemento semplice, accertato essere presente in essa con l'analisi qualitativa;
3. si determina quindi, con il calcolo, la composizione centesimale dei vari elementi semplici. A questo punto si elaborano matematicamente questi ultimi dati attraverso le seguenti fasi:
 - a) si dividono i valori delle percentuali dei vari elementi ciascuno per la rispettiva massa atomica relativa dell'elemento (in pratica si convertono le proporzioni di massa in proporzioni di moli);
 - b) i rapporti ottenuti vengono divisi per il più piccolo di essi;
 - c) questi ultimi quozienti rappresentano gli indici minimi che si debbono attribuire ai singoli elementi formanti il composto;
 - d) l'insieme di simboli e di indici così ottenuto rappresenta la formula minima che si attribuisce alla sostanza esaminata.

Ad esempio, si supponga che, in base all'analisi chimica, una certa sostanza risulta avere la seguente composizione centesimale:

zolfo (S) \rightarrow 32,66%; idrogeno (H) \rightarrow 2,04%; ossigeno (O) \rightarrow 65,30%

- a) Dividendo i valori delle percentuali per le rispettive masse atomiche relative degli elementi S, H, O, si ottengono i seguenti rapporti:

$$\text{zolfo} \rightarrow \frac{32,66}{32,06} = 1,01; \quad \text{idrogeno} \rightarrow \frac{2,04}{1,008} = 2,02; \quad \text{ossigeno} \rightarrow \frac{65,30}{16} = 4,08$$

b) Dividendo i rapporti ottenuti per il più piccolo di essi, si ha:

$$\text{zolfo} \rightarrow \frac{1,01}{1,01} = 1; \quad \text{idrogeno} \rightarrow \frac{2,02}{1,01} = 2,0; \quad \text{ossigeno} \rightarrow \frac{4,080}{1,01} = 4,03$$

c) e d) I quozienti rappresentano gli indici minimi da attribuire ai singoli elementi, per cui la formula minima da attribuire alla sostanza esaminata è:



Nei composti chimici in cui siano presenti molecole o ioni molecolari, al posto della formula minima si usa generalmente la **formula molecolare**, che può coincidere con la formula minima oppure può esserne un multiplo intero.

Ad esempio idrogeno ed ossigeno possono formare, oltre all'acqua, un altro composto, l'acqua ossigenata, in cui vengono a trovarsi nel rapporto numerico 1:1, per cui la formula minima di questo composto è HO, mentre la formula molecolare risulta H_2O_2 .

Il metodo sperimentale per risalire dalla formula minima alla formula molecolare è quello di determinare il peso molecolare del composto e verificare se esso coincide con quello che può calcolarsi aritmeticamente dalla formula minima, attraverso i pesi atomici degli elementi, o se ne è invece un multiplo.

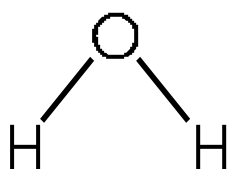
I due tipi di formula chimiche esaminati sono utili ma assai limitati come informazione concettuale.

Difatti tali formule:

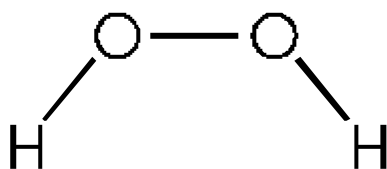
- indicano *sempre*:
 - gli elementi presenti nella sostanza composta (Composizione Qualitativa);
 - in quale numero gli atomi di questi ultimi sono rispettivamente presenti (Composizione Quantitativa);
- non indicano *mai*:
 - la disposizione spaziale dei vari atomi, ossia se essi giacciono ad esempio tutti su di uno stesso piano o se sono invece su piani diversi;
 - il modo in cui si legano, nello spazio, i vari atomi formanti il composto;
 - non danno un'idea sulla forma delle molecole;
- indicano *a volte*:
 - la molecola della sostanza composta.

Un tipo di formula più elaborata che si può usare per descrivere molecole e ioni molecolari, è la **formula di struttura** o **formula sterica**, con la quale si intende la traduzione in simboli chimici dell'effettiva dislocazione spaziale reciproca assunta dagli atomi formanti la sostanza in questione.

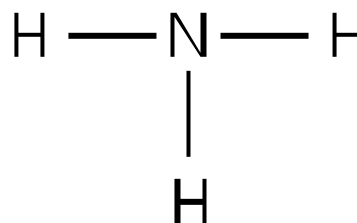
Pertanto essa aggiunge ai dati precedenti l'informazione di come sono legati fra di loro gli atomi che costituiscono il composto. Le formule di struttura si costruiscono scrivendo i simboli degli atomi e collegandoli con dei trattini:



(H_2O)
Acqua

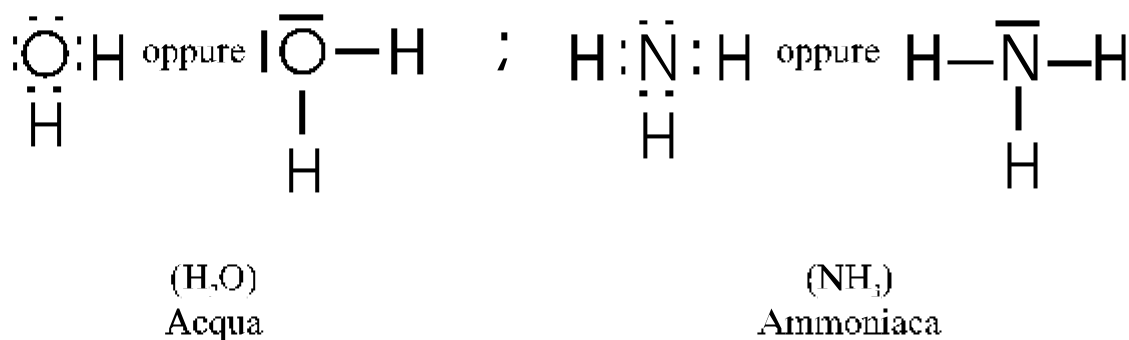


(H_2O_2)
Acqua ossigenata



(NH_3)
Ammoniaca

Formule di struttura più significative si ottengono indicando gli atomi non con il loro semplice simbolo letterale, ma con il loro simbolo elettronico:



1.7 REAZIONI CHIMICHE.

La chimica può essere definita come lo studio della composizione delle sostanze e del loro comportamento in relazione alla composizione. Uno dei comportamenti più interessanti è che la maggior parte di esse, sottoposte a reazione chimica, formano nuove sostanze.

Una **reazione chimica** quindi è un processo meccanico secondo cui un sistema meccanico di atomi passa da uno stato in un altro.

L'aspetto affascinante delle reazioni chimiche è che, quando si sviluppano, provocano enormi variazioni delle proprietà delle sostanze. Ciò è determinato dal fatto che varia la composizione individuale dei componenti chimici.

Vi sono diversi modi di classificare le reazioni chimiche, nessuno dei quali è però ineccepibile. Una possibile classificazione di tipo elementare prevede il raggruppare le diverse reazioni chimiche in quattro categorie principali:

1. reazioni di combinazione o di sintesi;
2. reazioni di decomposizione o di analisi;
3. reazioni di sostituzione;
4. reazioni ioniche.

Le **reazioni di combinazione o di sintesi** sono quelle in cui due o più sostanze si combinano per formare una sostanza più complessa. Esempio di tal tipo di reazione è quello dell'idrogeno e dell'ossigeno che si combinano per formare l'acqua.

Le **reazioni di decomposizione o di analisi** rappresentano l'opposto delle precedenti: in esse infatti una sostanza complessa si scinde in due o più sostanze più semplici. Anche qui ricordiamo l'esempio dell'acqua che si scinde ovvero si decompone, formando idrogeno ed ossigeno.

Le **reazioni di sostituzione** sono quelle in cui una sostanza viene sostituita, in un suo composto, da un'altra sostanza. Per esempio, lo zinco sposta il rame da una soluzione di solfato di rame per cui si ha formazione di solfato di zinco e liberazione di rame che si deposita, essendo insolubile.

Nelle reazioni descritte finora si ha sempre una diversa distribuzione degli elettroni condivisi oppure un trasferimento di elettroni da un atomo ad un altro. Nelle **reazioni ioniche**, invece, non si ha alcun trasferimento di elettroni, ma gli ioni esistenti in soluzione si combinano formando prodotti che per le loro caratteristiche si allontanano dal mezzo in cui ha luogo questo tipo di reazione. Per esempio, se ad una soluzione di cloruro di sodio, in cui cioè sono presenti tanto gli ioni sodio quanto gli ioni cloro, aggiungiamo una soluzione di nitrato di argento che a sua volta contiene ioni nitrato e ioni argento, gli ioni argento reagiranno con gli ioni cloro formando un precipitato bianco di cloruro di argento. Gli ioni sodio e nitrato invece resteranno in soluzione e, facendo evaporare l'acqua, si possono recuperare come nitrato di sodio. Questo tipo di reazione in cui si verifica uno scambio di posto fra il sodio e l'argento viene anche detto *reazione di doppio scambio*.

Come si vede, queste reazioni hanno luogo solo se uno dei prodotti si forma per sottrazione di ioni dalla soluzione, cioè se il prodotto è un solido insolubile (precipitato) oppure una sostanza gassosa anch'essa insolubile.

Le reazioni chimiche sono sempre accompagnate da manifestazioni energetiche. L'energia si manifesta più comunemente sotto forma di energia termica (calore), ma può anche aversi sotto altra forma, per esempio sotto forma di energia luminosa, sonora, meccanica, elettrica o chimica.

A tal proposito distinguiamo le reazioni chimiche in:

1. *reazioni esotermiche*;
2. *reazioni endotermiche*.

Chiamiamo **reazioni esotermiche** *quelle trasformazioni che sono accompagnate da sviluppo di energia* (l'energia della reazione è considerata come positiva) e **reazioni endotermiche** *quelle che assorbono energia dall'esterno durante il loro svolgimento* (l'energia pertanto è considerata negativa). Quindi nelle reazioni esotermiche l'energia che si manifesta rappresenta la differenza fra il contenuto energetico delle sostanze che reagiscono ed il contenuto energetico delle sostanze prodotte (queste ultime hanno un contenuto energetico minore); viceversa, nelle reazioni endotermiche il contenuto energetico delle sostanze prodotte è maggiore di quello delle sostanze che reagiscono, per cui la differenza deve essere somministrata dall'esterno.

1.8 RELAZIONI STECHIOMETRICHE: L'EQUAZIONE CHIMICA.

Un'**equazione** chimica dà il quadro <<prima e dopo>> la reazione chimica, ossia descrive quello che succede quando avviene una reazione chimica.

Tale descrizione viene effettuata sia qualitativamente che quantitativamente, in un modo allo stesso tempo accurato e preciso.

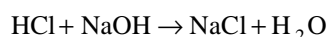
Per descrivere una reazione *qualitativamente* occorrono i simboli che illustrino lo stato o la condizione dei reagenti e dei prodotti come essi si presentano nelle condizioni di reazione.

Due principi qualitativi sono i seguenti:

- quando uno degli atomi reagenti è presente in più di una forma, la specie a concentrazione massima viene usata per scrivere la reazione chimica;
- non bisogna includere nell'equazione le specie chimiche che non sono usate o prodotte dalla reazione, anche se esse possono essere presenti nel sistema reagente.

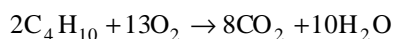
L'aspetto *quantitativo* di una reazione è espresso dai coefficienti stechiometrici (la **stechiometria** di una reazione è la descrizione delle quantità relative, in moli, dei reagenti e dei prodotti; questa si ricava dai coefficienti dell'equazione bilanciata della reazione) che compaiono nell'equazione chimica. In molti casi questi coefficienti rappresentano soltanto "numeri relativi" di molecole che partecipano ad una reazione chimica. In altri casi le equazioni chimiche vengono usate per descrivere il comportamento di singole molecole.

Per esempio, la reazione fra acido muriatico (acido cloridrico) e lisciva (idrossido di sodio) può essere rappresentata da un'equazione:



HCl è la formula dell'acido cloridrico, NaOH quella dell'idrossido di sodio. Queste sue sostanze sono chiamate *reagenti* e vengono scritte a sinistra della freccia. I *prodotti* di reazione, le sostanze presenti dopo che la reazione è avvenuta, sono scritti a destra della freccia. Di conseguenza, i prodotti della reazione sono cloruro di sodio, NaCl, e acqua. Il significato della freccia è <<reagisce per dare>>. Così, l'equazione riportata dice che *l'acido cloridrico e l'idrossido di sodio reagiscono per dare cloruro di sodio e acqua*.

Molte reazioni sono più complesse di quella esaminata. Un esempio può essere la combustione del butano, C₄H₁₀, il liquido usato negli accendini; l'equazione corrispondente a questa reazione chimica è:



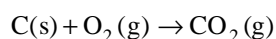
In questa equazione vi sono dei numeri, chiamati *coefficienti*, posti prima di ciascuna formula; essi servono per bilanciare l'equazione. Un'equazione risulta *bilanciata* se è presente lo stesso numero di atomi di ciascun elemento da ambedue le parti della freccia. Il 2 prima di C₄H₁₀ significa che reagiscono due molecole di butano; questo comporta un totale di otto atomi di carbonio e venti atomi di idrogeno. A destra sono presenti 8 molecole di CO₂, che

contengono un totale di 8 atomi di carbonio; analogamente, 10 molecole d'acqua contengono 20 atomi di idrogeno. Alla fine possono essere contati 26 atomi di ossigeno in ciascuna delle due parti dell'equazione.

L'equazione chimica è quindi un esempio di *equazione conservativa*, poiché essa esprime il fatto che in una reazione il numero di atomi di ogni elemento è costante, ossia che si mantiene immutato. Questo è, naturalmente, il principio usato per bilanciare l'equazione. L'equazione rappresenta inoltre il fatto che le reazioni chimiche non creano né distruggono cariche elettriche libere.

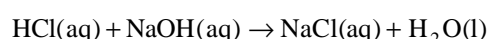
In un'equazione chimica a volte è necessario specificare gli stati fisici dei reagenti e dei prodotti: vale a dire, se essi sono *solidi*, *liquidi* o *gas*. Questo si fa scrivendo le lettere *s*, *l* o *g* fra parentesi dopo la formula chimica del composto.

Per esempio, l'equazione corrispondente alla combustione del carbonio presente nel carbone può essere scritta:



A volte può essere utile indicare che una sostanza è sciolta in acqua. Ciò si ottiene scrivendo le lettere *aq*, con il significato di *soluzione acquosa*.

Per esempio, l'equazione relativa alla reazione fra HCl e NaOH, descritta precedentemente, può essere scritta come:



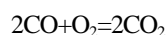
1.9 CALCOLI STECHIOMETRICI.

Il procedimento seguito per risolvere quasi tutti i problemi stechiometrici è di scrivere un'equazione basata sulla conservazione degli atomi (o bilancio delle moli) ed applicare ad essa l'espressione che mette in relazione il numero di moli con il peso e con il peso molecolare della sostanza interessata. Soltanto l'esperienza, comunque, potrà permettere di valutare la bontà di questo procedimento e la possibilità di usarlo.

Consideriamo un primo semplice esempio:

“Trovare il peso di anidride carbonica (CO₂) che può essere ottenuto dalla combustione di 12,0 g di ossido di carbonio (CO) in eccesso di ossigeno”

L'equazione chimica rappresentativa della reazione è la seguente:



e stabilisce che 2n molecole di ossido di carbonio ed n molecole di ossigeno vengono impiegate per formare 2n molecole di anidride carbonica, dove n è un numero qualsivoglia. Prendendo n=N, l'equazione dice che due moli di ossido di carbonio più una mole di ossigeno possono essere convertite in due moli di anidride carbonica.

Questo ragionamento spiega come tutto ciò che si può dire sui numeri relativi di atomi o di molecole, si può anche dire sui numeri relativi di mole.

Un primo metodo risolutivo è il cosiddetto *metodo delle moli*, che consiste nell'osservare la conservazione degli atomi di carbonio nella reazione chimica.

Pertanto:

$$\text{moli di CO} = \frac{\text{peso di CO}}{\text{peso molecolare di CO}} = \frac{12,0 \text{ g}}{12 + 16} = \frac{12}{28} = 0,429 \text{ mol} = \text{moli di CO}_2$$

$$\text{peso di CO}_2 = \text{moli di CO}_2 \times \text{peso molecolare di CO}_2 = 0,429 \times (12 + 32) = 18,9 \text{ g}$$

Un secondo metodo risolutivo è il cosiddetto *metodo delle proporzioni* che consiste nello stabilire una proporzione diretta tra peso e peso delle n molecole di CO e di CO₂:

$$\begin{aligned} \text{peso di CO} : \text{peso n molecole di CO} &= \text{peso di CO}_2 : \text{peso di n molecole di CO}_2 \\ \frac{12}{2 \times 28} &= \frac{\text{peso di CO}_2}{2 \times 44} \quad \Rightarrow \quad \text{peso di CO}_2 = \frac{44 \times 12}{28} = 18,9 \text{ g} \end{aligned}$$

In un raffronto tra i due metodi utilizzati, si preferisce l'applicazione del metodo delle moli per due principali motivi:

- utilizza informazioni derivanti direttamente dal principio di conservazione degli atomi;
- nel caso di voglia determinare il peso dell'ossigeno consumato nella reazione, non bisogna stabilire nuovamente una proporzione, ma basta scrivere:

$$\begin{aligned} \text{moli di O}_2 &= \frac{1}{2} \text{ moli di CO} = \frac{1}{2} \times 0,429 \text{ moli} = 0,214 \text{ moli} \\ \text{peso di O}_2 &= \text{moli di O}_2 \times \text{peso molecolare di O}_2 = 0,214 \times 32 = 6,85 \text{ g} \end{aligned}$$

L'utilità dell'uso del concetto di mole risulta più evidente quando si affronta il problema della determinazione delle formule empiriche di un composto. La formula empirica esprime soltanto i numeri relativi di atomi di ogni elemento che si trovano in un composto e può essere dedotta sperimentalmente misurando i pesi degli elementi necessari a sintetizzare una certa quantità del composto o inversamente analizzando un campione di sostanze per trovare il peso dei suoi elementi costitutivi. I risultati di tale determinazione vengono spesso espressi come composizioni percentuali in peso.

Ad esempio si voglia determinare la formula empirica di un certo quantitativo di solfuro di ferro contenente il 46,5% in peso di ferro ed il 53,5% di zolfo. Ricordando che quello che si dice sul numero relativo di moli può anche dirsi sul numero relativo di atomi, basta semplicemente calcolare il numero relativo delle moli di ferro e di zolfo. Supposto di avere 1 g di solfuro di ferro, si ha:

$$\begin{aligned} \text{peso di Fe} &= 1 \times 0,465 = 0,465 \text{ g} \quad \Rightarrow \quad \text{moli di Fe} = \frac{\text{peso di Fe}}{\text{peso molecolare di Fe}} = \frac{0,465}{55,8} = 0,00833 \\ \text{peso di S} &= 1 \times 0,535 = 0,535 \text{ g} \quad \Rightarrow \quad \text{moli di S} = \frac{\text{peso di S}}{\text{peso molecolare di S}} = \frac{0,535}{32,1} = 0,0166 \end{aligned}$$

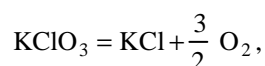
da cui:

$$\frac{\text{moli di Fe}}{\text{moli di S}} = \frac{0,00833}{0,0166} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \text{FeS}_2 \text{ è la formula empirica del solfuro di ferro}$$

Per contare il numero di molecole, oltre alla pesata, si può ricorrere, nei gas, al cosiddetto volume molare normale. A tal proposito ricordiamo che la legge di AVOGADRO asserisce che *"a parità di condizioni di temperatura e di pressione, volumi uguali di gas contengono eguale numero di particelle"*. Ebbene sperimentalmente si è trovato che alla pressione di 1 atmosfera ed alla temperatura di 273,1 °K (condizioni note come *temperatura e pressione normale* TPN) una mole di qualunque gas occupa un volume molto prossimo a 22,4 litri. Pertanto, per ogni campione di gas è possibile trovare il numero di moli confrontando il suo volume a TPN con 22,4 litri:

$$\text{moli di gas} = \frac{\text{volume a TPN}}{\text{Volumedi una mole a TPN}} = \frac{V \text{ (TPN) litri}}{22,4 \text{ litri/mole}}$$

Ad esempio si consideri la decomposizione termica del clorato di potassio KClO₃ descritta dalla seguente equazione:



supposto di aver ottenuto 637 cm³ di ossigeno a TPN, si vuole determinare il peso originale di KClO₃ ed il peso di KCl. Ebbene:

$$\text{moli di O}_2 = \frac{\text{volume di O}_2}{\text{volume molare normale di O}_2} = \frac{0,637 \text{ litri}}{22,4 \frac{\text{litri}}{\text{mole}}} = 0,0284 \text{ moli}$$

inoltre, invocando il principio di conservazione degli atomi di ossigeno:

$$3 \text{ moli di KClO}_3 = 2 \text{ moli di O}_2$$

$$\Rightarrow \text{moli di KClO}_3 = \frac{2}{3} \text{ moli di O}_2 = \frac{2}{3} \times 0,0284 \text{ moli} = 0,0189 \text{ moli} = \text{moli di KCl}$$

$$\text{peso di KClO}_3 = \text{moli di KClO}_3 \times \text{peso formula di KClO}_3 = 0,0189 \times (39 \times 10 + 35,45 \times 48) = 2,32 \text{ g}$$

$$\text{peso di KCl} = \text{moli KCl} \times \text{peso molecolare di KCl} = 0,0189 \times (39,10 + 35 + 45) = 1,41 \text{ g}$$

Capitolo 2

STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI.

Fra tutte le esperienze usate per formulare la teoria della struttura atomica, ve ne sono alcune che hanno avuto maggior influenza nel rivelare le sue principali caratteristiche. Esamineremo tali esperienze e vedremo come esse abbiano contribuito allo sviluppo della teoria atomica.

Vi sono stati fondamentalmente tre stadi principali:

- la scoperta della natura elettrica della materia e della natura dell'elettricità stessa (1900);
- la scoperta che l'atomo è costituito da un nucleo circondato da elettroni (1911);
- la scoperta delle leggi meccaniche che governano il comportamento degli elettroni nell'atomo (1925).

Quindi, attraverso una serie di esperienze dimostreremo che gli atomi sono particelle che possiamo assumere di forma sferica con raggi dell'ordine dei 10^{-8} cm e masse comprese fra 10^{-22} e 10^{-24} grammi. La massa atomica è poi concentrata quasi tutta in un *nucleo* centrale carico positivamente con un raggio dell'ordine di 10^{-12} cm, intorno al quale si muovono delle cariche negative, gli elettroni. A sua volta il nucleo è costituito da particelle elettricamente positive, i protoni, e neutre, i neutroni.

Gli elettroni, circolando attorno al nucleo, danno volume all'atomo ed il loro movimento è organizzato, di norma, in modo tale che il contenuto d'energia dell'atomo sia minimo. Ogni modifica di questa struttura elettronica comporta, perciò, una variazione dell'energia dell'atomo.

Ad ogni atomo X si possono assegnare due numeri:

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X$$

- il **numero atomico Z** rappresenta il numero di protoni contenuti nel nucleo e contraddistingue gli elementi chimici;
- il **numero di massa A** rappresenta la somma del numero di protoni e del numero di neutroni contenuti nel nucleo.

Gli atomi sono, di norma, elettricamente neutri, contenendo Z protoni e Z elettroni (gli elettroni hanno carica elettrica negativa uguale ed opposta a quella di un protone), oltre ad $A-Z$ neutroni. *Atomi chimicamente identici, cioè con lo stesso numero atomico Z, ma con numeri di massa diversi, ossia con lo stesso numero di protoni ma con numeri di neutroni diversi, sono detti isotopi.*

2.1 NATURA ELETTRICA DELLA MATERIA.

I primi indizi fondamentali sulla natura dell'elettricità e sulla struttura degli atomi si ebbero nel 1833 come risultato delle indagini di Michael FARADAY, un fisico inglese sull'elettrolisi. Egli osservò che, anche se l'acqua pura è un pessimo conduttore dell'elettricità, se vi si sciolgono sostanze saline o acidi o idrossidi, la soluzione ottenuta è buona conduttrice. Il trasporto di elettricità è associato ad un trasporto di materia: sono, cioè, atomi o gruppi di atomi che trasportano, spinti dalle forze elettriche, le cariche positive o negative di cui sono dotati. Per di più l'operazione di conduzione dell'elettricità ha effetti chimici. Se la sostanza disciolta è, ad esempio, il cloruro rameico (CuCl_2), il passaggio della elettricità provoca la deposizione di rame metallico al polo negativo e lo sviluppo di cloro a quello positivo (elettrolisi). Ebbene, la quantità di cloro o rame che si separa è proporzionale alla quantità di elettricità che passa.

Le scoperte fatte da FARADAY possono essere riassunte con i due seguenti enunciati:

1. Il peso di una data sostanza depositata ad un elettrodo da una data quantità di elettricità è sempre lo stesso.
2. I pesi di varie sostanze depositate, sviluppate o disciolte ad un elettrodo da una quantità fissa di elettricità sono proporzionali ai pesi equivalenti di queste sostanze. Si ricorda che *il peso equivalente* di una qualunque sostanza contiene lo stesso numero di molecole od un multiplo intero di esso.

Si vede, quindi, che le leggi dell'elettrolisi sono analoghe alle leggi delle combinazioni chimiche che, in origine, suggerirono l'esistenza di atomi.

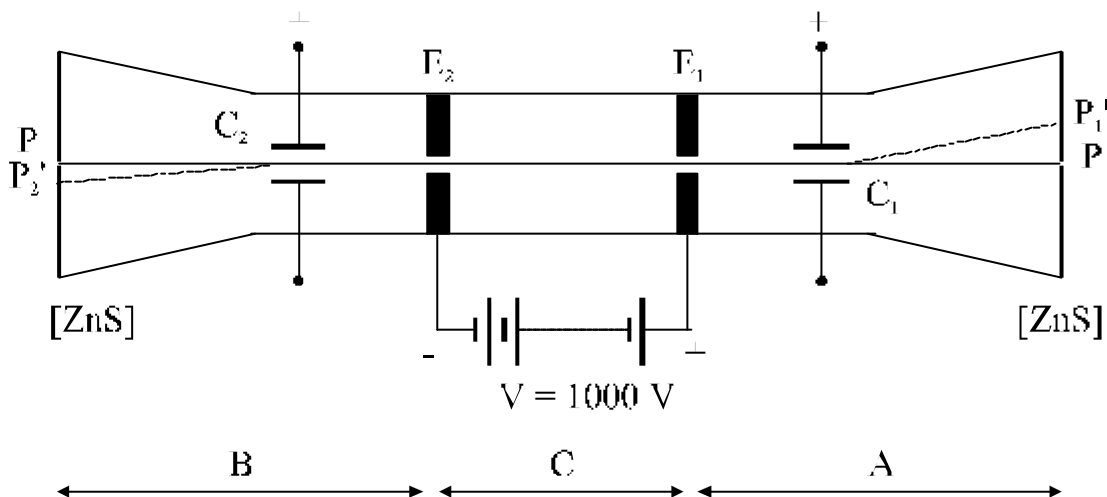
Le conseguenze delle esperienze di FARADAY furono riconosciute nel 1874 da STONEY che, per primo, suggerì il nome elettrone per la particella elettrica fondamentale. Fino al 1897, però, non fu trovata alcuna fondamentale evidenza sperimentale circa l'esistenza e le proprietà dell'elettrone.

Esperimenti di J.J. THOMSON

Nel 1897 il fisico inglese J.J. THOMSON effettuò alcuni esperimenti che consentirono:

- di separare l'atomo in particelle positive e negative mediante urti opportuni;
- di mettere in evidenza la natura di queste particelle attraverso il loro comportamento in un campo elettrico di intensità nota;
- di calcolare il rapporto carica/massa dell'elettrone misurando la sua deviazione in tale campo.

Il tubo di vetro di figura, simile al tubo catodico dei moderni televisori, contiene del gas a bassa pressione (10^{-2} torr.). Le pareti S_1 ed S_2 sono internamente rivestite di un composto (ZnS) capace di emettere luce quando venga colpito da particelle di sufficiente energia. Gli elettrodi E_1 ed E_2 , sui quali è praticato un piccolo foro, dividono il tubo in tre parti A, B e C.



Se stabiliamo fra gli elettrodi E_1 ed E_2 una differenza di potenziale dell'ordine di 1000 V, al centro degli schermi S_1 ed S_2 compare un punto luminoso P. È segno che entrambi vengono colpiti da qualcosa che provoca l'emissione di luce.

Se ora stabiliamo fra la coppia di elettrodi nella zona A, tramite il condensatore C_1 , una differenza di potenziale nel senso indicato in figura, il punto luminoso su S_1 si sposta in P_1' . Poiché un campo elettrico agisce su cariche elettriche, ciò che parte da C e raggiunge S_1 deve contenere elettricità e, poiché viene deviata verso l'elettrodo positivo, è elettricità negativa.

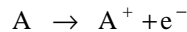
Stabiliamo poi una differenza di potenziale fra gli elettrodi nella zona B, tramite il condensatore C_2 , il punto luminoso si sposta in P_2' . Anche la materia che raggiunge S_2 contiene elettricità e, poiché viene influenzata dal campo elettrico in senso opposto al caso precedente, si tratta di elettricità positiva.

Da questo esperimento possiamo quindi dedurre che:

- il gas contiene particelle cariche di segno opposto;

- la stessa differenza di potenziale fra gli elettrodi nella zona A e B provoca deviazioni maggiori nelle cariche negative, come se queste, a parità di carica, avessero una massa molto minore di quelle positive;
- le particelle negative, a differenza di quelle positive, mostrano un comportamento indipendente dalla natura chimica del gas contenuto nel tubo.

Diamo una interpretazione dei fenomeni finora descritti. In un gas, in condizioni ordinarie, sono presenti un piccolo numero di particelle con carica positiva e negativa per effetto della radiazione solare. Tale radiazione è capace di ionizzare un atomo, cioè di fornire l'energia necessaria per strappare un elettrone ad un atomo A trasformandolo in uno ione A^+



Il numero di particelle cariche è però molto piccolo poiché ioni ed elettroni tendono a riassociarsi. Ne segue che un gas in condizioni ordinarie non è conduttivo. Se poniamo il gas in un campo elettrico, le particelle cariche si dirigeranno verso i poli di segno opposto. Durante il cammino urteranno atomi del gas ionizzandoli se l'energia cinetica posseduta dalla particella

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2$$

è maggiore dell'energia di ionizzazione ($E_C > E_i$). Ogni urto seguito da ionizzazione darà origine ad una coppia di particelle cariche (uno ione positivo ed un elettrone), le quali a loro volta possono ionizzare per urto altri atomi. Per aumentare l'entità della ionizzazione è necessario aumentare la velocità delle particelle cariche accelerandole con un forte campo elettrico ed aumentare il percorso tra due urti successivi diminuendo la pressione del gas. Le particelle negative sono gli elettroni prodotti nel processo di ionizzazione, mentre le particelle positive sono atomi privati di uno o più elettroni (ioni positivi).

Vediamo ora come sia possibile una determinazione del rapporto carica/massa delle particelle dei raggi catodici. L'entità della deviazione del punto P_1 (o del punto P_2) dipende dall'intensità del campo elettrico E (rapporto tra la differenza di potenziale tra le armature del condensatore e la loro distanza). La particella di carica q, massa m e velocità v che, in assenza del campo elettrico E, procederebbe con moto rettilineo uniforme (colpendo lo schermo nel punto P), assume, nel suo passaggio attraverso le piastre del condensatore, una traiettoria curva. Il raggio di curvatura r della traiettoria assunta dalla particella è tale che sia soddisfatta l'uguaglianza tra la forza del campo elettrico $E \cdot q$, agente

su di essa, e la sua forza centrifuga $\frac{m \cdot v^2}{E \cdot r}$, cioè:

$$E \cdot q = \frac{m \cdot v^2}{r} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{v^2}{E \cdot r}$$

All'uscita del condensatore la particella riprende il moto rettilineo uniforme nella direzione deviata fino all'incontro con lo schermo.

Si vede quindi come, per determinare il rapporto carica/massa della particella, occorra calcolare la velocità v. A tal fine poniamo all'esterno del tubo un magnete che crea un campo magnetico di intensità H perpendicolare al campo elettrico del condensatore e tale che la forza esercitata su ciascuna particella $H \cdot q \cdot v$ sia uguale e di verso opposto alla forza dovuta al campo elettrico $E \cdot q$. In tal modo la particella non subirà alcuna deviazione e colpirà lo schermo di nuovo nel punto P. Pertanto sarà:

$$H \cdot q \cdot v = E \cdot q \Rightarrow v = \frac{E}{H}$$

Si ottiene così:

$$\frac{q}{m} = \frac{E}{H^2 \cdot r} \quad (\text{RAPPORTO CARICA/MASSA})$$

In particolare il raggio di curvatura r della traiettoria della particella deviata può essere messo in relazione allo spostamento $\delta = PP_1$ misurabile sullo schermo, alla lunghezza L delle piastre del condensatore ed alla loro distanza d dallo schermo, secondo la seguente relazione:

$$r = \frac{(d + \frac{1}{2} \cdot L) \cdot L}{\delta}$$

Quindi il rapporto carica/massa delle particelle deviate può essere calcolato dalla misura dello spostamento δ , una volta noti i fattori geometrici dell'apparecchio ed i valori dell'intensità del campo elettrico e di quello magnetico.

Esperienze condotte su gas diversi mostrano che, mentre il rapporto carica/massa degli ioni è diverso, quello relativo ai raggi catodici (elettroni) è una costante indipendente dai gas usati e pari a:

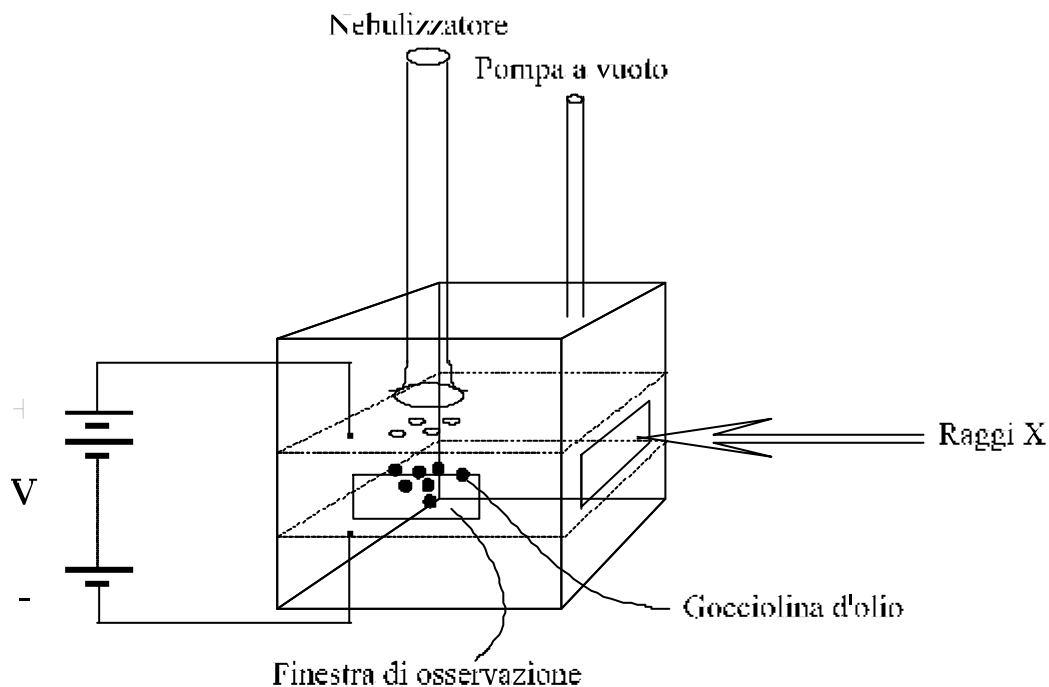
$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^8 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$$

Contributo di MILLIKAN

Successiva fu l'esperienza con cui R.A. MILLIKAN riuscì a misurare la carica elettrica dell'elettrone, confermando definitivamente l'esistenza della unità elementare di elettricità, cioè la "quantizzazione della carica elettrica".

L'apparecchiatura utilizzata consiste in:

- un recipiente contenente gas a bassa pressione;
- un nebulizzatore attraverso il quale si può spruzzare olio finemente suddiviso;
- due piastre di condensatore, di cui quella superiore munita di un certo numero di piccoli fori;
- un oculare ed una finestra illuminata dall'esterno.



Per eseguire l'esperimento, si introducono gocce d'olio sferiche dal nebulizzatore al recipiente. Alcune di esse passano attraverso i sottili fori praticati sulla piastra superiore del condensatore ed entrano nella camera di osservazione tra due pareti fra le quali può essere stabilita una differenza di potenziale variabile a piacere. Le particelle vengono illuminate lateralmente e la luce che esse diffondono le rende visibili col microscopio, con il quale è anche possibile seguire il cammino di una prescelta particella.

Quando il campo elettrico è nullo, la gocciolina in osservazione cade sotto l'azione della gravità ed, a causa dei continui urti con le molecole del gas contenuto nella camera, essa non viene continuamente accelerata, ma raggiunge una velocità di caduta costante, misurabile direttamente e data da:

$$v = \frac{\text{forza di gravità}}{\text{resistenza dovuta alla viscosità}} = \frac{m \cdot g}{6\pi \eta r^3}$$

m = massa della goccia
 r = raggio della goccia
 g = accelerazione di gravità
 η = viscosità dell'aria.

Questa equazione, insieme con l'espressione

$$d = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

d = densità dell'olio

permette di calcolare r ed m dalla velocità misurata e dalla densità.

Se ora si manda un fascio di raggi X, uno o più elettroni vengono catturati da una goccia d'olio, che assume così una carica q multipla della carica dell'elettrone. Applicando una tensione alle due piastre, in modo che la piastra superiore sia caricata positivamente, la gocciolina d'olio sarà sottoposta ad un campo elettrico E , che esercita su di essa una forza Eq rivolta verso l'alto. A causa dell'azione della gravità, la forza effettiva esercitata sulla goccia è $Eq - mg$ e la sua velocità relativa al moto verso l'alto è data da:

$$v' = \frac{qE - mg}{6\pi \eta r}$$

Poiché v' ed E sono misurabili, ed m , g , η ed r sono note, si può calcolare q .

I risultati dell'esperienza dimostrarono che q era sempre multiplo intero di una certa quantità pari a:

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

che viene assunta come unità fondamentale di elettricità e costituisce *la carica dell'elettrone*. Qualunque carica elettrica deve essere costituita da un numero intero di cariche elementari, sia che si tratti di elettricità positiva, sia di elettricità negativa. L'elettricità ha quindi carattere discontinuo ed è costituita da piccole quantità elementari indivisibili e tutte uguali.

2.2 LA STRUTTURA DELL'ATOMO: L'ESPERIENZA DI RUTHERFORD.

Mentre si stava stabilendo la natura dell'elettricità, gli scienziati cominciarono a formulare una definizione particolareggiata dell'atomo.

La conoscenza della costante di Avogadro ci permette, tra l'altro, di calcolare in modo approssimativo il volume degli atomi. Se misuriamo il **volume molare** di un elemento solido, cioè *il volume occupato da una mole dell'elemento*, questa grandezza divisa per la costante di Avogadro, rappresenta un valore approssimativo del volume dell'atomo.

Ad esempio, se si fa l'ipotesi che un blocchetto di oro di volume V sia costituito da un insieme ordinato di sfere (atomi), sistemate nel modo più compatto possibile, il volume effettivamente occupato dalle sfere rappresenta il 74% del volume V del blocchetto. Se consideriamo un blocchetto di massa M pari al peso atomico espresso in grammi, ovvero un numero di Avogadro N di atomi, il suo volume può essere determinato dalla misura della sua densità espressa in g/cm^3 . Pertanto il volume di un atomo di oro è dato da:

$$V = \frac{0,74 \times M}{d \times N} = \frac{0,74 \times 197,2}{19,3 \times 6,023 \cdot 10^{23}} = 12,55 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

da cui si può calcolare il valore del raggio di un atomo di oro:

$$R = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

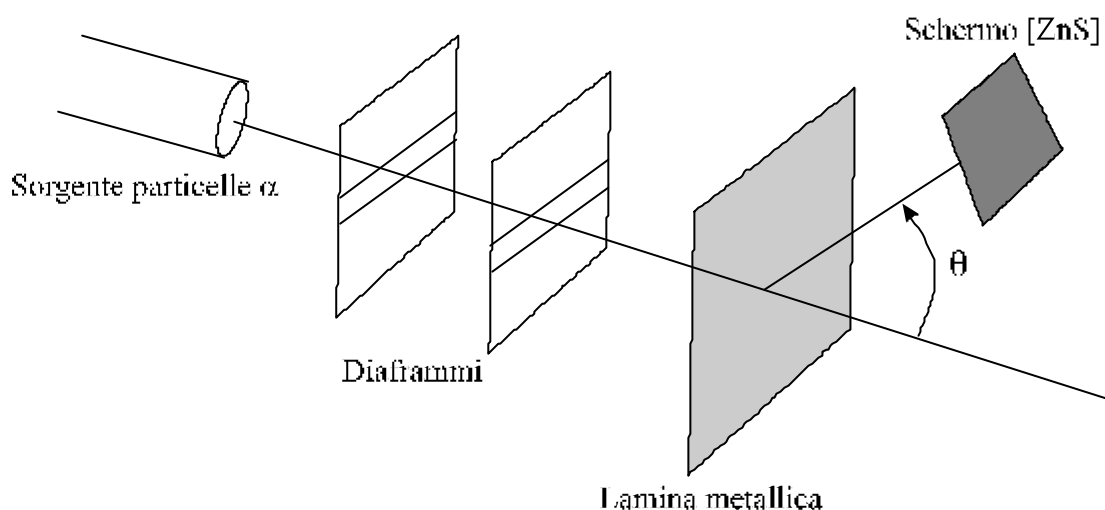
Quindi, in generale, l'atomo può considerarsi come una sferetta di raggio dell'ordine di 10^{-8} cm. Tuttavia gli esperimenti di THOMSON avevano dimostrato che, per quanto un atomo fosse piccolo, esso conteneva particelle ancora più piccole di elettricità negativa. Poiché gli atomi erano di solito elettricamente neutri, era chiaro che essi dovessero contenere anche elettricità positiva. Inoltre, poiché gli elettroni erano così leggeri, sembrò giusto associare la maggior parte della massa di un atomo alla sua elettricità positiva. Se, però, l'elettricità positiva corrispondeva a gran parte della massa atomica, era logico che essa dovesse occupare la maggior parte del volume atomico. Di conseguenza THOMSON propose che un atomo fosse una sfera uniforme di elettricità positiva di circa 10^{-8} cm di raggio, con gli elettroni annegati in questa sfera ("panettone di THOMSON").

Per quanto questo semplice modello fosse attraente ed avesse avuto occasionali successi, i risultati di un'esperienza condotta nel 1911 da E. RUTHERFORD non permisero di confermare questa ipotesi.

Esperienza di RUTHERFORD

L'apparecchio utilizzato da RUTHERFORD è composto da:

- una sorgente di particelle α (ioni He^{++});
- alcune lamine su cui sono praticate alcune fessure;
- una lamina metallica di spessore corrispondente a circa 10.000 atomi;
- uno schermo di solfuro di zinco (ZnS), che emette luce quando venga raggiunto da particelle α .



Ebbene un sottile fascio parallelo di particelle α , isolato dai diaframmi, colpisce la sottile lamina metallica. La distribuzione angolare delle particelle diffuse viene ottenuta contando le macchie luminose prodotte sullo schermo. Il risultato sperimentale qualitativamente importante è che, mentre la maggior parte delle particelle attraversa la lamina o senza deviazioni o deviate di angoli relativamente piccoli, alcune particelle sono fortemente deviate con angoli fino a 180° .

Questo fenomeno non può essere attribuito a collisioni fra particelle α ed elettroni a causa della grande differenza di massa, e quindi di inerzia, fra le due particelle, ma deve essere attribuito ad interazioni con la parte positiva dell'atomo. La relativa scarsità di particelle deflesse indica che tale parte, anche se molto pesante, deve essere molto piccola in modo da rendere poco probabile lo scontro con le particelle. Quindi l'atomo, invece di essere una sfera di massa e densità uniformi, come aveva proposto THOMSON, è costituito da un nucleo centrale in cui è concentrata tutta la massa e la carica positiva e dagli elettroni che occupano il restante volume dell'atomo.

2.3 ORIGINI DELLA TEORIA QUANTISTICA.

Il modello atomico di RUTHERFORD presentava alcune incongruenze: se gli elettroni nell'atomo fossero stati fermi, essi sarebbero certamente stati attirati nel nucleo, se invece fossero stati dotati di moto circolare, l'atomo avrebbe emanato luce fino a che non fosse cessato ogni movimento dell'elettrone. Quindi, secondo il modello di RUTHERFORD, l'atomo nucleare sarebbe stato instabile.

Soltanto due anni dopo la proposta di RUTHERFORD, Niels BOHR tentò di risolvere questo apparente paradosso analizzando la struttura atomica mediante la teoria quantica avanzata da Max PLANCK. Prima di esaminare il modello dell'atomo di BOHR, vogliamo esaminare le esperienze che portarono allo sviluppo dei principi utilizzati da BOHR.

Ipotesi quantica di PLANCK

L'energia elettromagnetica è quella condotta attraverso lo spazio o la materia per mezzo di oscillazioni simili a onde. Queste onde sono come quelle del mare che vanno su e giù, ma, nel nostro caso, ciò che oscilla non è materia. Le oscillazioni sono fluttuazioni sistematiche nelle intensità di piccole forze sia elettriche sia magnetiche. Lo spazio in cui queste oscillazioni si realizzano viene chiamato *campo elettromagnetico*. Le forze sia elettriche sia magnetiche sono presenti sotto forma di onda elettromagnetica, che varia ritmicamente con il tempo. In altre parole, il valore di ciascuna forza passa per un massimo, quindi per lo zero e cade a un valore minimo e poi, attraverso lo zero, ritorna al valore massimo. Ciascuna oscillazione è chiamata *ciclo*. La serie successiva di queste oscillazioni che avvengono attraverso lo spazio, dalla corrispondente origine della luce, sono chiamate *radiazioni elettromagnetiche*. Il numero di cicli per secondo è detto **frequenza** della radiazione elettromagnetica, e il suo simbolo è ν :

$$\text{frequenza} = \nu = \text{cicli per secondo}$$

L'unità SI per la frequenza è l'**hertz (Hz)**, e $1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/secondo}$.

Man mano che la radiazione si allontana dalla sorgente, i valori massimi delle forze elettriche e magnetiche si spaziano regolarmente nel campo. La distanza che separa i valori massimi è chiamata **lunghezza d'onda** della radiazione, e viene simbolizzata con λ :

$$\text{lunghezza d'onda} = \lambda = \text{metri per ciclo}$$

Se moltiplichiamo la frequenza per la lunghezza d'onda, il risultato ha le unità della velocità, metri per secondo (m/s). La velocità della radiazione elettromagnetica nel vuoto è $3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$, e viene indicata con il simbolo c :

$$\frac{\text{metri}}{\text{ciclo}} \times \frac{\text{cicli}}{\text{sec ondo}} = \frac{\text{metri}}{\text{sec ondo}} = \text{velocità}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

Una radiazione elettromagnetica che comprende una larga gamma di frequenza si chiama *spettro elettromagnetico*. Ciascuna parte dello spettro ha un determinato nome.

Prima del 1900 già si riteneva che la luce fosse un moto di onde elettromagnetiche.

La teoria ondulatoria elettromagnetica ebbe grande successo nello spiegare fenomeni ottici quali la diffrazione e la diffusione, che si verificano quando le onde incontrano particelle la cui dimensione è simile alla lunghezza d'onda. Tuttavia, nonostante i molti successi, la teoria ondulatoria classica non poteva spiegare la natura della radiazione emessa da un corpo solido riscaldato.

Nel 1900 Max PLANCK ha risolto tale disaccordo ammettendo che un sistema meccanico non può avere una qualsiasi energia, bensì soltanto certi determinati valori di energia. Egli propose che una radiazione elettromagnetica risulta costituita da piccoli pacchetti di energia detti *fotoni*. Ciascun fotone pulsa con una frequenza, ν , e si muove alla velocità della luce. Pertanto, considerata un'onda elettromagnetica di frequenza ν irradiata sulla superficie di un solido incandescente da un gruppo di atomi che oscillano alla stessa frequenza, l'ipotesi di PLANCK fu che questo gruppo di atomi, l'oscillatore, non poteva avere un'energia arbitraria, ma doveva avere un'energia $\epsilon = n \cdot h \cdot \nu$, dove n è un numero intero positivo, ν è la frequenza dell'oscillatore ed h è una costante (detta *costante di Planck*). Questa

espressione è nota come ipotesi quantica di PLANCK, poiché propone che un sistema abbia porzioni discrete, o quanti, di energia. Quando un tale oscillatore irradia, deve perdere energia: così, se l'oscillatore deve irradare, n , *il numero quantico*, deve essere maggiore di zero.

Effetto fotoelettrico

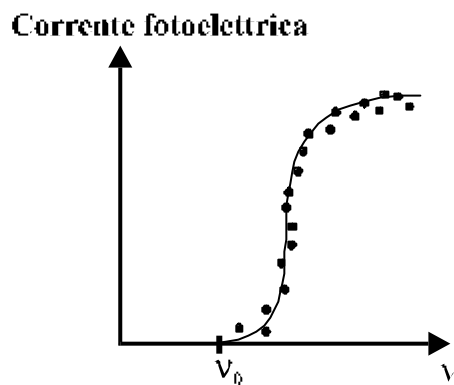
Una conseguenza dell'ipotesi quantica, che fu subito provata, riguarda la natura della luce. Se un oscillatore può emettere radiazioni soltanto con un atto discreto nel quale la sua energia cambia da $nh\nu$ ad $(n-1)h\nu$, si ritenne ragionevole che la luce stessa fosse costituita da entità discrete di energia $h\nu$. Questa idea trovò applicazione e fondamento nella spiegazione dell'effetto fotoelettrico dovuta ad EINSTEIN.

L'effetto fotoelettrico è il fenomeno per cui l'assorbimento di radiazione da parte di un atomo può provocare la sua ionizzazione: l'atomo acquista energia ed emette un elettrone. Perché l'effetto fotoelettrico si verifichi è, tuttavia, necessario che l'atomo sia colpito da radiazione di frequenza non inferiore ad una minima di *soglia*.

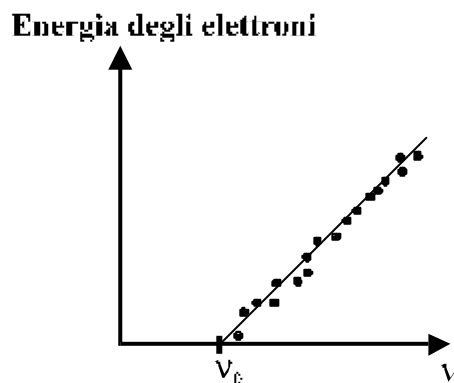
Fin dal 1902 si sapeva che la luce incidente su di una superficie metallica posta sotto vuoto determina una emissione di elettroni dalla superficie stessa e ciò era prevedibile con la teoria classica della luce secondo cui l'energia dell'onda elettromagnetica avrebbe potuto essere usata per espellere un elettrone dal metallo.

Il modello ondulatorio della luce era, però, assolutamente incapace di spiegare i dettagli dell'esperimento:

- nessun elettrone veniva emesso finché la frequenza della luce non diventava maggiore di un certo valore critico ν_0 ;



- l'energia cinetica degli elettroni emessi aumentava con l'aumentare della frequenza della luce



- aumentando l'intensità della luce non aumentava l'energia degli elettroni, ma ne aumentava il numero emesso per unità di tempo.

Secondo la teoria ondulatoria l'energia della luce è indipendente dalla frequenza; la teoria ondulatoria non poteva quindi spiegare né la variazione dell'energia cinetica in funzione della frequenza né l'esistenza di una frequenza di soglia fotoelettrica ν_0 . Inoltre secondo la teoria ondulatoria l'energia degli elettroni avrebbe dovuto aumentare con l'aumentare della intensità della luce e ciò era in contraddizione con i risultati sperimentali.

Nel 1905, EINSTEIN indicò che l'effetto fotoelettrico avrebbe potuto essere spiegato ammettendo che la luce fosse formata da particelle discrete o fotoni di energia $h\nu$. Egli propose che un fotone di frequenza ν ed

energia $h\nu$, colpendo la superficie metallica, cedesse la sua energia ad un elettrone. Una certa quantità, ϵ , di questa energia veniva usata per vincere le forze di attrazione tra l'elettrone ed il metallo, il resto rimaneva a disposizione dell'elettrone espulso e compariva come energia cinetica:

$$h \cdot \nu = \epsilon + \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

È chiaro che ϵ rappresentava la minima energia che il fotone deve avere per poter strappare l'elettrone, per cui poteva essere espresso in funzione della frequenza, $\epsilon = h \cdot \nu_0$, da cui:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 + \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = h \cdot (\nu - \nu_0)$$

Quindi riportando in grafico l'energia degli elettroni emessi in funzione della frequenza, si doveva ottenere una linea retta di pendenza uguale alla costante di PLANCK h e di intercetta $h\nu_0$, così come quanto realmente si verifica. Per di più il fatto che il numero dei fotoelettroni aumenta con l'aumentare dell'intensità della luce, indica che bisogna associare l'intensità della luce con il numero di fotoni che arrivano per unità di tempo.

2.4 L'ATOMO DI BOHR.

Il lavoro di BOHR fu la prima applicazione dell'ipotesi quantistica alla struttura atomica che ebbe qualche successo. È da tener presente, tuttavia, che la teoria di BOHR non era corretta e venne abbandonata dopo dodici anni, sostituita da una teoria quantica della struttura atomica che viene attualmente accettata. Ad ogni modo, anche se la sua teoria è stata poi abbandonata, costituisce comunque uno stadio importante per comprendere la struttura atomica.

Niels BOHR, nel 1913, propose un nuovo modello atomico, detto *modello a livelli* o *stati stazionari*, che si poggia sui seguenti postulati:

1. L'elettrone in un atomo ha soltanto certi definiti stati stazionari di moto che gli sono permessi; ciascuno di questi stati stazionari ha un'energia definita e fissa.
2. Quando un atomo è in uno di questi stati stazionari non emette energia, ma se l'atomo passa da uno stato ad alta energia ad uno stato a minore energia, esso emette un quanto di radiazione la cui energia $h\nu$ è uguale alla differenza di energia dei due stati.
3. In ognuno di questi stati l'elettrone si muove in un'orbita circolare attorno al nucleo.
4. Gli stati di moto elettronico permesso sono quelli in cui il momento angolare è un multiplo intero di $\frac{h}{2\pi}$.

Di questi quattro postulati i primi due sono corretti e vengono mantenuti nella moderna teoria quantistica. Il terzo postulato è completamente sbagliato e non compare nella moderna teoria quantistica. Il quarto è parzialmente corretto, nel senso che il momento angolare di un elettrone è fisso, ma non proprio nel modo proposto da BOHR.

Ricaviamoci una espressione delle energie degli elettroni negli stati permessi in un atomo. L'energia totale dell'elettrone E è somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale:

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 - \frac{Z \cdot e^2}{r}$$

m = massa dell'elettrone

v = velocità dell'elettrone

e = carica elettrica

Z = numero di unità di cariche elementari del nucleo atomico (numero atomico)

r = distanza fra l'elettrone ed il nucleo.

Per poter ricavare un'espressione del raggio r , utilizziamo il postulato di BOHR per il momento angolare:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ = numero quantico

ed osserviamo che la stabilità meccanica dell'orbita dell'elettrone richiede un bilanciamento tra la forza di Coulomb di attrazione fra l'elettrone ed il nucleo e la forza centrifuga dovuta al moto circolare dell'elettrone:

$$\frac{Z \cdot e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r} \Rightarrow \frac{Z \cdot e^2}{r} = m \cdot v^2$$

Da tali due equazioni si ottiene:

$$v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot r \cdot m} \Rightarrow \frac{Z \cdot e^2}{r} = m \cdot \frac{n^2 \cdot h^2}{(2\pi)^2 \cdot r^2 \cdot m^2}$$

$$\Rightarrow r = \frac{n^2 \cdot h^2}{(2\pi)^2 \cdot m \cdot Z \cdot e^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

Si vede così come all'elettrone sono permesse soltanto quelle orbite i cui raggi sono dati dall'espressione trovata.

Si ottiene così:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r} - \frac{Z \cdot e^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot Z \cdot e^2 \cdot \frac{(2\pi)^2 \cdot m \cdot Z \cdot e^2}{n^2 \cdot h^2}$$

$$\Rightarrow E = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot Z^2 \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

Questa espressione mostra che, come conseguenza dei postulati, all'atomo sono permesse soltanto certe energie. Tali energie sono negative perché l'energia dell'elettrone nell'atomo è minore dell'energia di un elettrone libero che viene presa come zero.

Il più basso livello energetico dell'atomo corrisponde a $n=1$; man mano che il numero quantico aumenta, E diventa meno negativo. Quando $n \rightarrow \infty$, $E=0$, il che corrisponde ad un atomo ionizzato.

Il lavoro compiuto da BOHR ebbe anche il grande merito di consentire di determinare le linee spettrali dovute agli elettroni liberi, che erano state rese visibili con l'ausilio dello spettrografo di massa. Difatti, per il secondo postulato di BOHR, l'energia di un fotone irradiato dall'atomo deve essere uguale alla differenza di energia di due livelli:

$$h \cdot \nu = |E_f - E_i| = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot Z^2 \cdot e^4}{h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{con } n_i > n_f$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot Z^2 \cdot e^4}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Se n_f , numero quantico dello stato finale, è posto uguale ad 1, la formula di BOHR prevede l'esistenza di una serie di linee spettrali per le quali $n_i \geq 2$ ed $n_f=1$. Analogamente se $n_f=3$ vi è una serie di linee spettrali per le quali $n_i \geq 4$ ed $n_f=3$. Effettivamente tutte le linee spettrali determinate successivamente al lavoro di BOHR, furono trovate alle frequenze previste.

Il modello atomico di BOHR fu contemporaneamente un successo ed un fallimento. Ebbe pieno successo nel prevedere le frequenze delle linee nello spettro dell'idrogeno, tanto da sembrare di una certa validità come teoria. D'altra parte, il modello fu un totale fallimento per gli atomi con più di un elettrone. Inoltre sebbene la teoria permise limitati successi, l'introduzione di idee come il numero quantico e dei livelli di determinata energia, furono risultati importanti per il proseguimento degli studi.

2.5 CENNI SULLA FORMULAZIONE DELLA MECCANICA QUANTISTICA.

La teoria di BOHR, accolta da principio con tanto favore, venne abbandonata dopo soltanto dodici anni. Difatti, attorno al 1920 vi erano due fondamentali problemi di fisica teorica che non potevano essere spiegati con l'approccio seguito da BOHR, ma che richiedevano una soddisfacente revisione:

- il contrasto esistente tra il modello ondulatorio e quello fotonico della luce;

- il problema relativo al fatto che l'ipotesi della quantizzazione dell'energia doveva essere applicata alla meccanica newtoniana quasi come una sovrapposizione.

Appariva così necessario ideare una nuova meccanica capace di eliminare il conflitto onda-corpuscolo e di introdurre la quantizzazione dell'energia come conseguenza di qualche principio più generale.

Il primo passo nello sviluppo della nuova meccanica quantistica fu fatto nel 1924 da Louis DE BROGLIE. Egli, partendo dalla relazione di EINSTEIN tra energia e frequenza di un fotone, valutò la lunghezza delle onde associate alle particelle:

$$\begin{aligned}
 E &= h \cdot \nu & \nu &= \frac{c}{\lambda} & \lambda &= \text{lunghezza d'onda} \\
 & & & & c &= \text{velocità della luce} \\
 \Rightarrow E &= \frac{h \cdot c}{\lambda} & E &= c \cdot p & p &= \text{momento della luce} \\
 \Rightarrow p &= \frac{h}{\lambda}
 \end{aligned}$$

che può essere interpretata come relazione tra il momento di un fotone e la sua lunghezza d'onda. Questa equazione poteva essere usata per calcolare la lunghezza d'onda associata a qualunque particella il cui momento fosse dato da $p=mv$ dalla relazione:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Tanto più grande è la massa e la velocità della particella, tanto più breve è la sua lunghezza d'onda.

Ciò mostra come la lunghezza d'onda associata a qualunque particella macroscopica è più piccola delle dimensioni di qualunque sistema fisico. Pertanto qualunque fenomeno ondulatorio non può mai venire osservato nei termini di un sistema macroscopico.

In effetti il pensiero scientifico cui si era ispirato BOHR compendia la possibilità di studiare la struttura di un atomo mediante un modello costituito da un minuscolo sistema planetario, per cui si riteneva possibile, sia pure solo in linea di principio, effettuare esperimenti capaci di controllare la forma delle orbite compiute dall'elettrone attorno al nucleo: si fa un'esperienza in cui si osserva la posizione dell'elettrone in due istanti successivi; si conosce la legge che regola le interazioni fra elettrone e nucleo ed il resto è calcolo. Il pensiero scientifico moderno contiene tuttavia dei concetti che tolgono ogni speranza di poter fare con gli atomi ciò che si fa con i pianeti.

Espressione di questa rivoluzione concettuale, principale causa dell'abbandono del modello di BOHR, è il **Principio di Indeterminazione di HEISENBERG**. Una sua formulazione è che *gli errori che si commettono nella determinazione sperimentale contemporanea di alcune coppie di grandezze fisiche sono fra di loro complementari*. Ciò vuol dire che quanto più piccolo è l'errore che si commette nella misura dell'una, tanto più grande sarà l'errore che accompagna la misura dell'altra grandezza fisica.

Posizione e velocità di una particella costituiscono una di queste coppie di grandezze.

Per localizzare la posizione di un elettrone con un fotone, deve avvenire tra i due una collisione. Un fotone di lunghezza d'onda λ ha un momento $p = \frac{h}{\lambda}$, e nella collisione elettrone-fotone si verifica un trasferimento di qualche frazione non nota del momento del fotone all'elettrone.

Il Principio di Indeterminazione può essere espresso così:

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

cioè il prodotto dell'errore Δx che accompagna la misura della posizione di una particella e l'errore Δp che accompagna la misura del momento è almeno pari a $\frac{h}{4\pi}$. Quindi esiste un limite alla precisione con cui è possibile determinare simultaneamente la posizione ed il momento di una particella: la definizione di un'orbita, quale che sia, come percorso di un elettrone, è fuori della portata dell'esperienza.

Ciò confuta inevitabilmente il modello di BOHR, che contempla l'esistenza di orbite precise che l'elettrone percorre nel suo cammino intorno al nucleo.

Ad ogni modo, la relazione d'onda di DE BROGLIE costituisce la base per predire il comportamento di particelle che si muovono liberamente. Poco dopo Erwin SCHRÖDINGER dimostrò che l'espressione di DE BROGLIE poteva venire generalizzata in modo da risultare applicabile a particelle vincolate, come gli elettroni negli atomi. Il nocciolo della teoria di SCHRÖDINGER consiste nel fatto che le energie consentite a sistemi fisici possono venire dedotte risolvendo un'equazione tanto simile alle equazioni della teoria ondulatoria classica da essere denominata **equazione d'onda**.

Per il moto di una particella in una direzione (la x), l'equazione d'onda di SCHRÖDINGER, che mette in relazione le coordinate dell'elettrone e l'energia dell'atomo, è:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + V \cdot \psi = E \cdot \psi$$

in cui le quantità note sono:

m = massa della particella;

V = energia potenziale della particella espressa in funzione di x ;

mentre le incognite sono:

E = energia quantizzata o consentita dalla particella;

ψ = funzione d'onda.

La funzione d'onda, di per sé, non ha alcun significato fisico, ma $|\psi|^2$ rappresenta come varia la probabilità di trovare una particella da un punto all'altro dello spazio. Di conseguenza le traiettorie ben definite della meccanica newtoniana e della teoria di BOHR non figurano nei risultati della meccanica quantistica di SCHRÖDINGER.

Se l'equazione d'onda viene applicata a sistemi reali come l'atomo di idrogeno, si trova che essa non può venire risolta se E non assume determinati valori, collegati tra loro da numeri interi. In questo modo l'energia quantizzata e numeri quantici sono una conseguenza automatica della teoria di SCHRÖDINGER e non vanno collegati alla meccanica di NEWTON come fu fatto invece da BOHR.

2.6 L'ATOMO DI IDROGENO.

Allo scopo di esaminare un modello attuale dell'atomo, prendiamo in considerazione, per semplicità, l'atomo di idrogeno: l'informazione derivata da questo semplicissimo sistema atomico viene usata per discutere e prevedere il comportamento elettronico in atomi e molecole più complesse.

L'atomo di idrogeno è costituito da un nucleo carico di una carica positiva, dotato della gran parte della massa dell'atomo intero e da un elettrone che, in qualche modo, gli si muove attorno. La natura dell'interazione fra elettrone e nucleo è essenzialmente elettrostatica, trattandosi di particelle elettricamente cariche. L'energia intrinseca a questo stato è di tipo potenziale, dipendente momento per momento dalla distanza dell'elettrone dal nucleo, e cinetica, relativa questa al movimento dell'elettrone attorno al nucleo. Energia cinetica e potenziale sono interdipendenti in modo tale che, se l'atomo non viene disturbato, la loro somma, cioè l'energia totale, è costante nel tempo. Il valore dell'energia totale è quello che realmente conta ed è questo che noi possiamo modificare, cedendo all'atomo energia ed aumentandolo, o prelevando energia e abbassandolo.

Abbiamo visto che l'atomo può trovarsi in numerosi stati a contenuto energetico differente. Questi vengono chiamati *stati stazionari*. Lo stato di minima energia totale è lo *stato fondamentale*. Gli altri stati vengono anche chiamati *stati eccitati*, in quanto corrispondono alla situazione in cui viene a trovarsi un atomo quando gli viene con qualsiasi mezzo ceduta energia. Il valore superiore dell'energia totale compatibile con una struttura atomica è zero. Energia totale zero significa energia potenziale nulla, quindi elettrone infinitamente lontano dal nucleo, ed energia cinetica nulla, cioè elettrone fermo. Ecco perché in tutti gli stati a più bassa energia, questa è data da valori negativi.

I fisici hanno elaborato delle funzioni matematiche, soluzioni dell'equazione di SCHRÖDINGER, dette, in generale, *funzioni d'onda* e, nel caso particolare dell'applicazione agli atomi, dette anche *orbitali*, che servono a rappresentare il comportamento interno di un oggetto come l'atomo di idrogeno. Gli orbitali, indicati in genere con la lettera greca ψ , sono funzioni delle coordinate dell'elettrone. Ad ogni stato stazionario corrisponde una funzione d'onda o orbitale ed ad ogni orbitale corrisponde un ben preciso valore della energia totale. L'elettrone si trova con maggiore frequenza nelle zone di spazio in cui il quadrato della funzione d'onda è grande.

Le varie funzioni d'onda differiscono per la forma matematica e, in particolare, per una terna di numeri interi che possono servire, quindi, a classificarle. Questi numeri interi sono chiamati **numeri quantici**, in rapporto al fatto che il loro valore definisce quello di altrettante grandezze atomiche quantizzate. Essi vengono qui elencati e descritti in ordine di importanza crescente.

1. Il numero quantico principale n

Il **numero quantico principale n** indica il livello energetico cui appartiene l'orbitale. Questo numero può assumere qualunque valore positivo intero, escluso lo zero, e dà un'idea approssimata della distanza dell'elettrone dal nucleo. Costituisce il numero più importante poiché il suo valore determina l'energia dell'atomo di idrogeno (o di ogni altro atomo ad un solo elettrone di carica nucleare Z) secondo la formula:

$$E = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4 \cdot Z^2}{n^2 \cdot h^2} = -\frac{E_0}{n^2} \quad \text{con } E_0 = 21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

dove m ed e sono la massa e la carica dell'elettrone. L'equazione considerata, ottenuta dalla soluzione dell'equazione di SCHRÖDINGER, è la stessa espressione che BOHR aveva ricavato in precedenza dai suoi postulati non corretti.

Il numero $n=1$ corrisponde allo stato fondamentale, cioè a quello a più bassa energia (orbitale più vicino al nucleo); $n=2$ corrisponde al primo stato eccitato e così via in sequenza fino al limite di $n \rightarrow \infty$ che corrisponde, con energia zero, allo stato in cui l'atomo è privato del suo elettrone. È questo stato, evidentemente, un limite in quanto un atomo di idrogeno senza il suo elettrone non è più propriamente un atomo.

2. Il numero quantico del momento angolare l

Il **numero quantico del momento angolare o secondario o azimutale l** specifica la forma spaziale dell'orbitale nel senso che determina il momento angolare dell'elettrone: valori più alti di l corrispondono a momento angolare maggiore. Ora, se un elettrone ha un momento angolare, possiede energia cinetica di moto angolare, e la quantità di questa energia cinetica angolare è limitata dall'energia totale dell'elettrone. Così non deve sorprendere che la teoria restringa i valori possibili di l a secondo del valore di n. Sia la teoria che l'esperienza mostrano che l può assumere tutti i valori interi da 0 ad $n-1$ incluso. Cioè uno stato con un valore dell'energia totale corrispondente al valore del numero quantico principale $n=n_1$ è compatibile con una molteplicità di stati che, avendo la stessa energia totale, differiscono per il valore del momento angolare orbitale, relativo, cioè, al movimento dell'elettrone attorno al nucleo. Il numero di questi stati è n_1 , cioè uguale al numero quantico principale.

In termini di orbitali si usa una simbologia alternativa derivata dalla spettroscopia per cui funzioni d'onda con $l=0$ sono indicate come orbitali s, quelle con $l=1$ sono orbitali p, con $l=2$ sono orbitali d, con $l=3$ orbitali f. Ad esempio orbitale 2p significa con un numero quantico principale $n=2$ ed un numero quantico secondario $l=1$.

3. Il numero quantico magnetico m

Il **numero quantico magnetico m** indica l'orientamento dell'orbitale rispetto a tre assi cartesiani arbitrariamente scelti.

Si consideri che un elettrone con momento angolare può essere considerato come una corrente elettrica che circola in un circuito chiuso e di conseguenza si prevede, e lo si può infatti osservare, un campo magnetico dovuto a questa corrente. Il magnetismo osservato è determinato dal valore di m. Poiché questo magnetismo ha la sua eventuale origine nel momento angolare dell'elettrone, è logico che i possibili valori di m dipendano dal valore di l, cioè dal numero quantico del momento angolare. Sia la teoria che l'esperienza mostrano che m può assumere $2l+1$ valori e precisamente tutti i valori interi tra $-l$ ed l , incluso lo zero.

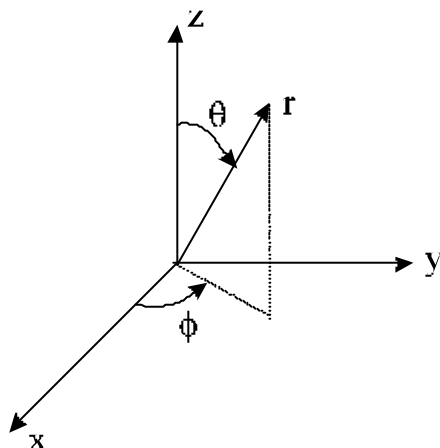
Ne segue che esistono:

- un solo orbitale di tipo s ($l=0$; $m=0$);
- tre di tipo p ($l=1$; $m=\pm 1, 0$);
- cinque di tipo d ($l=2$; $m=\pm 2, \pm 1, 0$);
- sette di tipo f ($l=3$; $m=\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$).

Un elettrone, oltre ad essere caratterizzato dai tre numeri quantici n , l ed m , che ne definiscono l'orbitale di appartenenza, è anche caratterizzato da un quarto numero detto **numero quantico di spin m_s** . Difatti, oltre l'effetto magnetico prodotto dal suo moto angolare intorno al nucleo, l'elettrone stesso ha una proprietà magnetica intrinseca dovuta ad una continua fluttuazione dell'elettrone attorno al suo centro di massa che si manifesta come un'apparente rotazione dell'elettrone su sé stesso. Difatti una particella carica che ruota attorno al proprio asse si comporta anche come un piccolo magnete; si dice quindi che *l'elettrone ha uno spin*. Ebbene il momento angolare di spin è quantizzato e, poiché l'elettrone può ruotare in due sensi opposti, è quantizzata anche la sua orientabilità nello spazio. Sono possibili, rispetto ad una direzione fissata, solo due orientazioni e quindi due valori del numero quantico di spin: $m_s = +\frac{1}{2}$ (spin orario) ed $m_s = -\frac{1}{2}$ (spin antiorario). I valori reali di m_s e il fatto che non siano numeri interi, non è molto importante, ma è molto significativo il fatto che sono possibili soltanto due valori.

Abbiamo quindi visto come ogni insieme di numeri quantici è associato ad un diverso tipo di moto elettronico. Si deve ora vedere come viene descritto il comportamento degli elettroni negli atomi. La meccanica quantistica fornisce $|\psi^2(x, y, z)|$, espressione matematica della probabilità di trovare un elettrone nella posizione di coordinate x, y, z per le quali essa viene calcolata. Questa funzione di probabilità è la migliore indicazione disponibile sul comportamento dell'elettrone poiché, in conseguenza del Principio di Indeterminazione, quanto si può conoscere sull'elettrone è limitato. Mentre la meccanica quantistica può dirci l'esatta probabilità di trovare un elettrone in due punti particolari, essa non dice però come l'elettrone si muova da uno di questi punti all'altro. Si perde così il concetto dell'orbita elettronica; esso viene sostituito da una descrizione di dove è più facile trovare l'elettrone. Questa descrizione completa della probabilità di trovare un elettrone in vari punti dello spazio è detta *orbitale*. Sono possibili molti tipi di orbitali, ciascuno corrispondente ad una delle possibili combinazioni di numeri quantici. Questi orbitali sono classificati secondo i valori di n ed l ad essi associati.

Per rendere più comprensibile il concetto di orbitale, è utile esaminare le soluzioni effettive della funzione d'onda per un atomo monoelettronico. A causa della simmetria sferica dell'atomo, le funzioni d'onda vengono espresse più semplicemente in termini di un sistema a coordinate sferiche polari che ha la sua origine nel nucleo.



Si trova che le funzioni d'onda possono essere espresse come prodotto di due funzioni, una delle quali (la *parte angolare* χ) dipende soltanto dagli angoli θ e ϕ l'altra (la *parte radiale* R) dipende soltanto dalla distanza r dal nucleo:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \chi(\theta, \phi)$$

Da calcoli, più o meno complessi, si ottengono le seguenti espressioni per le parti angolare e radiale delle funzioni d'onda degli atomi mono-elettronici.

Parte angolare $\chi(q, f)$	Parte radiale $R_{n,l}(r)$
$\chi(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0}$

$$\chi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi$$

$$\chi(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi$$

$$\chi(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \cos \theta$$

$$\chi(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\chi(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \phi$$

$$\chi(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \phi$$

$$\chi(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi$$

$$\chi(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin 2\phi$$

$$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot (2 - \sigma) \cdot e^{-\sigma/2}$$

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \sigma \cdot e^{-\sigma/2}$$

$$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (6 - 6\sigma + \sigma^2) \cdot e^{-\sigma/2}$$

$$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (4 - \sigma) \cdot \sigma \cdot e^{-\sigma/2}$$

$$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-\sigma/2}$$

$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}; \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m e^2}$$

Si noti che:

- per un orbitale s la parte angolare della funzione d'onda è sempre la stessa;
- per gli orbitali p e d la parte angolare della funzione d'onda è indipendente dal numero quantico principale;
- la parte radiale della funzione d'onda dipende sia dal numero quantico principale n che dal numero quantico secondario l.

Per trovare la funzione d'onda per uno stato particolare, si moltiplicano semplicemente tra loro le appropriate parti angolare e radiale. Elevando al quadrato questa funzione si ottiene un'espressione che dà la probabilità di trovare l'elettrone nell'unità di volume.

Per una discussione qualitativa, è utile spesso disporre di una rappresentazione grafica di un orbitale. Un modo possibile di mostrare a che cosa somiglia un orbitale è quello della rappresentazione della sezione trasversale della probabilità di trovare l'elettrone che consiste nel partire dal nucleo e di procedere verso l'esterno lungo un raggio, tracciando la probabilità di trovare l'elettrone (ψ^2) come funzione della distanza dal nucleo (r). La rappresentazione della sezione trasversale, però, non dice come la probabilità di trovare l'elettrone dipenda dalle coordinate angolari che, assieme ad r, indicano la localizzazione di un punto nello spazio. Un modo di rappresentare le proprietà angolari di un orbitale è di tracciare mappe dei contorni della probabilità di trovare un elettrone, mentre un modo alquanto più semplice di rappresentare la forma dell'orbitale è di disegnare una singola superficie lungo la quale la probabilità di trovare l'elettrone è costante.

Consideriamo alcuni esempi:

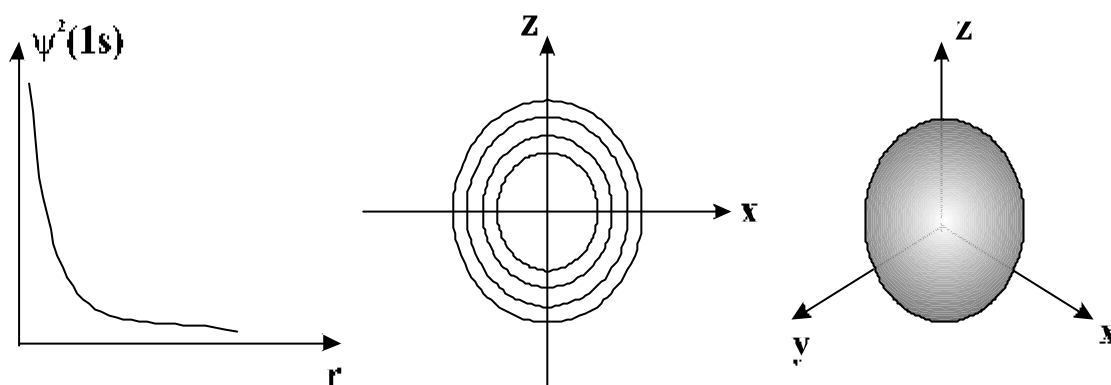
- Orbitale 1s ($n=1$; $l=0$; $m=0$).

Si ha:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot e^{-2Zr/a_0}$$

da cui si vede come la probabilità di trovare un elettrone in un orbitale 1s è indipendente dalle coordinate angolari θ e ϕ e diminuisce in modo uniforme man mano che r aumenta.



Si vede così come la superficie a $|\psi^2|$ costante sia una sfera.

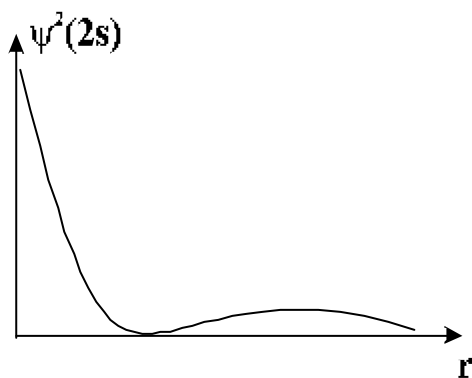
- Orbitale 2s ($n=2$; $l=1$; $m=0$).

Si ha che, a parte un fattore costante, la funzione d'onda è:

$$\psi(2s) \propto \left(2 - \frac{Z \cdot r}{a_0}\right) \cdot e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi^2(2s) \propto \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot e^{-Zr/a_0}$$

Si vede quindi come la probabilità di trovare un elettrone in un orbitale 2s diminuisce più lentamente di quanto non accada nel caso dell'orbitale 1s. È questa una delle ragioni per cui l'elettrone 2s tende a stare più lontano dal nucleo ed ha un'energia più elevata dell'elettrone 1s. Poiché la funzione radiale si annulla al cerchio di raggio $r = \frac{2a_0}{Z}$, si dice che questo è il luogo di un *nodo radiale*.



- Orbitale 3s ($n=3$; $l=1$; $m=0$).
Si ha:

$$\psi(3s) \propto \left(6 - \frac{4Z \cdot r}{a_0} + \frac{4}{9} \cdot \frac{Z^2 \cdot r^2}{a_0^2}\right) \cdot e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi^2(3s) \propto \left(6 - \frac{4Z \cdot r}{a_0} + \frac{4}{9} \cdot \frac{Z^2 \cdot r^2}{a_0^2}\right)^2 \cdot e^{-2Zr/3a_0}$$

In tal caso la probabilità diminuisce ancora più lentamente ed i nodi radiali si trovano a valori di r che soddisfano l'equazione:

$$6 - \frac{4Z \cdot r}{a_0} + \frac{4}{9} \cdot \frac{Z^2 \cdot r^2}{a_0^2} = 0$$

Poiché si tratta di un'equazione di 2° grado, si prevedono due soluzioni e quindi due nodi radiali. In generale, per un orbitale ns , vi sono $(n-1)$ nodi radiali.

- Orbitali 2p ($n=2$; $l=1$; $m=-1, 0, +1$).
La parte radiale di $\psi(2p)$ è:

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-Zr/2a_0}$$

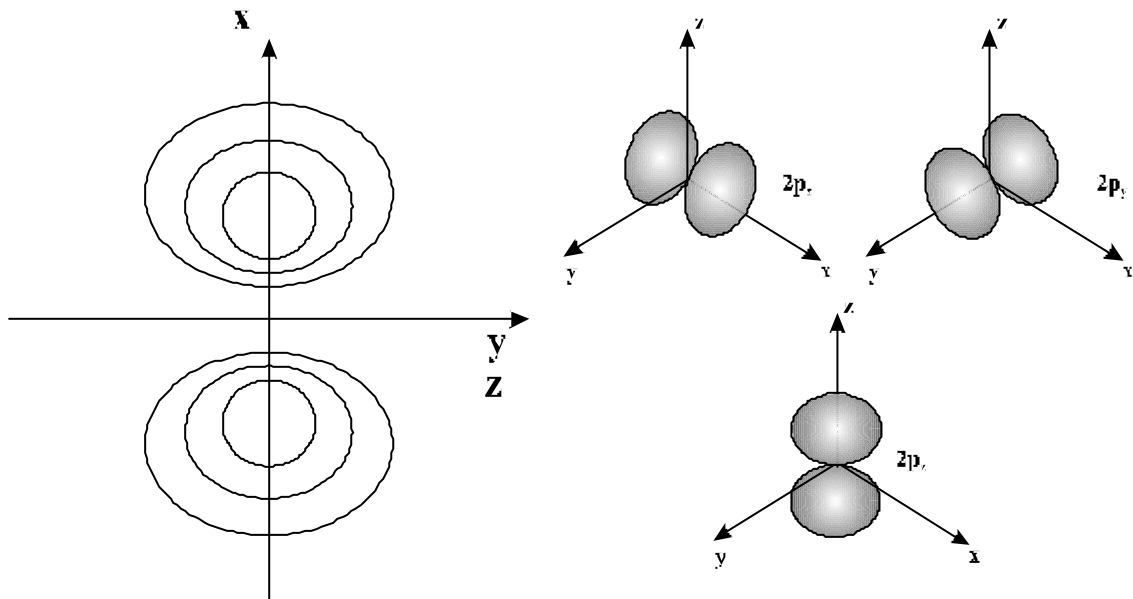
per cui la funzione d'onda 2p non presenta nodi per valori finiti di r , ma, al contrario che per le funzioni s , le funzioni p si annullano per $r=0$. Si tratta di un'importante differenza che viene talvolta descritta dicendo che l'elettrone s ha una *capacità di penetrazione verso il nucleo* maggiore di quanto non faccia l'elettrone p . Si troverà, poi, che l'elettrone d ha ancora minore capacità di penetrazione verso il nucleo.

Al contrario degli orbitali s , gli orbitali p non hanno simmetria sferica, in quanto la parte angolare può essere funzione sia di θ che di ϕ .

In particolare:

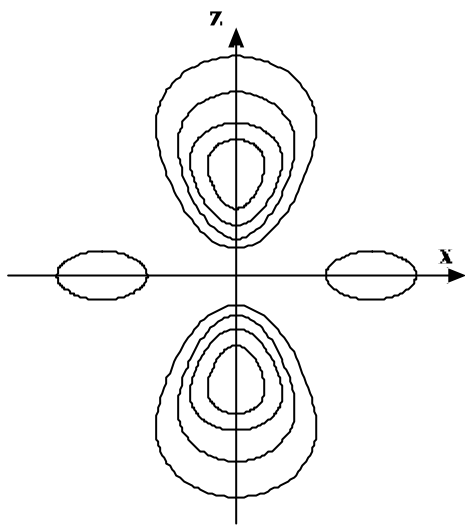
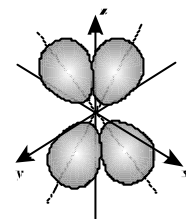
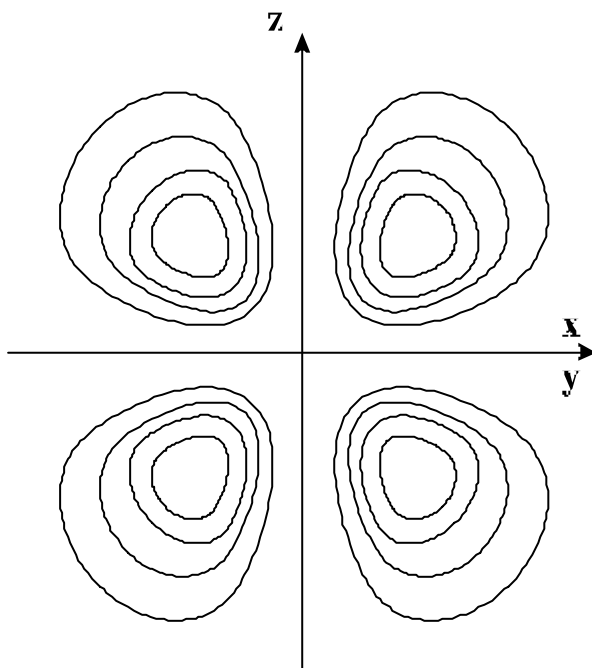
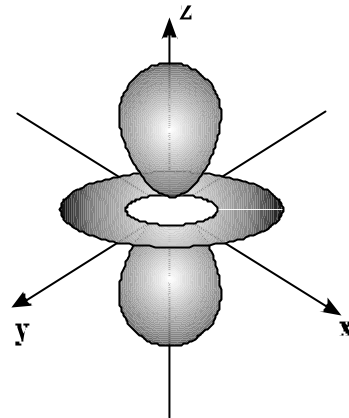
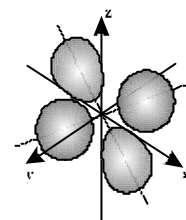
- $\psi(2p_z)$ è proporzionale al $\cos\theta$, per cui ha un massimo angolare lungo l'asse z positivo, ed il suo valore più negativo lungo l'asse z negativo. È questo il motivo per cui tale piano è luogo di un nodo angolare della funzione p_z ;
- $\psi(p_x)$ è proporzionale a $\sin\theta \cdot \cos\phi$, per cui ha il massimo lungo l'asse x positivo e si annulla nel piano yz ;
- $\psi(p_y)$ è proporzionale a $\sin\theta \cdot \sin\phi$, per cui ha il massimo lungo l'asse y positivo e si annulla nel piano xz .

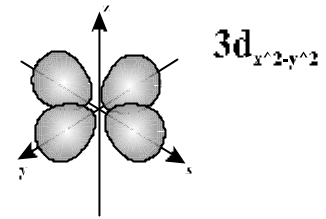
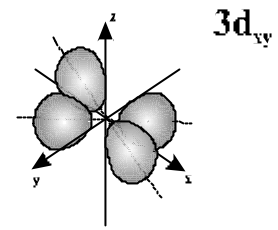
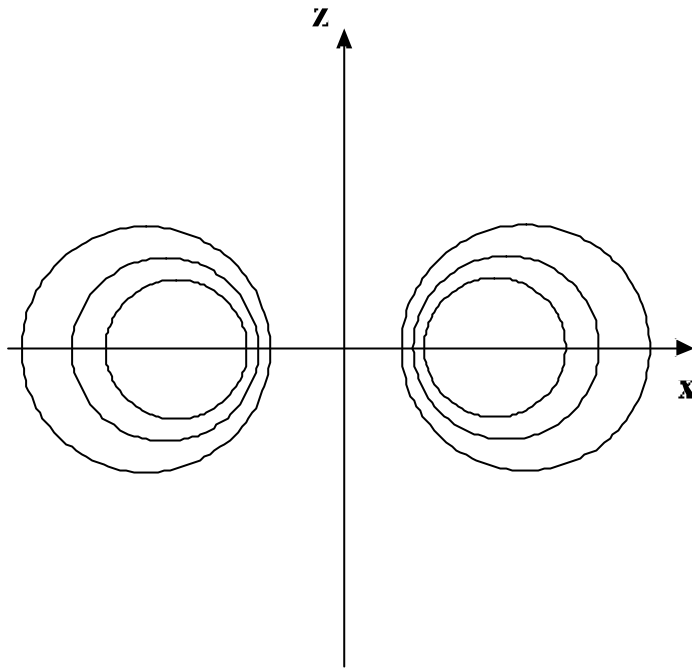
Si hanno perciò 3 orbitali identici tranne che per la direzione dei loro assi di simmetria che giacciono lungo gli assi del sistema coordinato.



- Orbitali 3d ($n=3$; $l=2$; $m=-2, -1, 0, +1, +2$).

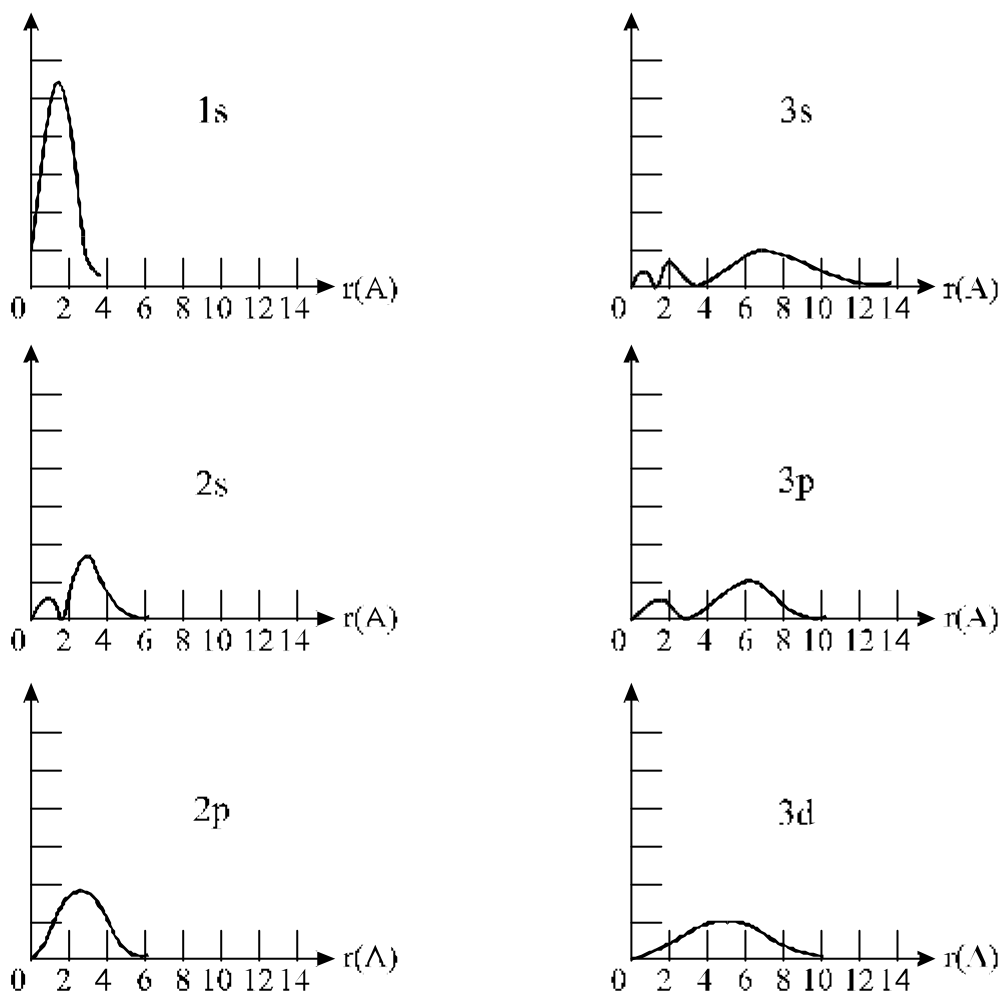
In tal caso vi sono 5 distinti orbitali e 2 distinte forme degli orbitali. La caratteristica importante è che due di questi orbitali sono orientati lungo gli assi delle coordinate, mentre gli assi di simmetria degli altri tre sono nei piani delle coordinate, ma orientati fra gli assi cartesiani.

 $3d_z$  $3d_{yz}$  $3d_{xz}$



Ora che si ha la forma generale o le proprietà angolari degli orbitali, si può esaminare quella che è chiamata la distribuzione di probabilità radiale dell'elettrone, ossia la probabilità di trovare un elettrone in un qualsiasi punto entro un guscio sferico di raggio r e di spessore dr . Quindi la funzione di probabilità radiale è $|R|^2$, cioè la parte radiale della funzione d'onda al quadrato moltiplicata per il volume di un guscio sferico $4\pi r^2 dr$.

Graficamente si ha:



Si vede come questa probabilità radiale dipenda dalla distanza dal nucleo dei vari orbitali. Questa probabilità di trovare un elettrone molto vicino al nucleo è piccola poiché in questa regione $4\pi r^2$ è piccolo. I massimi nelle curve di probabilità radiale si verificano a quelle distanze dove è più probabile trovare l'elettrone.

Per l'elettrone 1s dell'atomo di idrogeno questa distanza di probabilità massima è 0,529 Å.

Le curve mostrano che in media l'elettrone 2s spende il suo tempo ad una distanza maggiore dal nucleo di quanto non faccia un elettrone 1s. Questo è qualitativamente in accordo con le energie relative degli stati 1s e 2s, poiché l'elettrone che in media è più vicino al nucleo è legato in modo da avere l'energia minore.

Un confronto delle curve di probabilità radiale di elettroni con lo stesso n , ma differente l , mostra che la loro distanza media dal nucleo è circa la stessa. Tuttavia un elettrone s ha una maggiore probabilità di trovarsi molto vicino al nucleo rispetto ad un elettrone p, che, a sua volta, ha maggiore probabilità di essere vicino al nucleo rispetto ad un elettrone d. Le differenti capacità degli elettroni s, p e d di penetrare verso il nucleo devono essere prese attentamente in esame dato che esse si ritrovano in atomi con molti elettroni e sono responsabili di molti dei dettagli della struttura della tavola periodica.

2.7 ATOMI POLIELETTRONICI.

Quanto abbiamo finora visto sulla struttura atomica era per lo più riferito all'atomo di idrogeno. L'applicazione della quanto-meccanica ad atomi con più elettroni è un procedimento matematico difficile, ma sono stati ottenuti risultati teorici che sono in ottimo accordo con i risultati sperimentali. Conseguentemente si ammette che la quanto-meccanica fornisce una descrizione completamente soddisfacente perfino degli atomi più complicati. La principale difficoltà matematica sorge dalla necessità di tenere conto delle interazioni fra elettroni. Infatti l'energia potenziale di un elettrone in un atomo non dipende solo dalla sua distanza dal nucleo, ma anche dalla posizione degli altri elettroni.

Il modello atomico che si è dimostrato più utile per una descrizione qualitativa approssimata di atomi con molti elettroni ripropone i concetti ed i termini utilizzati per descrivere l'atomo di idrogeno. Gli stati dei singoli elettroni negli atomi polielettronici sono rappresentati ancora da funzioni d'onda o orbitali caratterizzati da numeri quantici che hanno significati analoghi a quelli definiti per l'atomo di idrogeno:

- il numero quantico principale n definisce un *livello energetico* o *guscio* elettronico ed è il più importante per determinare l'energia dell'orbitale;
- il numero quantico secondario l , ancora riferito alla quantizzazione del momento angolare, definisce, all'interno di ogni guscio, un *sottolivello* e determina la forma o le proprietà angolari dell'orbitale. Tuttavia, in tal caso, il valore di l influenza anche l'energia, nel senso che orbitali descritti da funzioni d'onda con ugual numero quantico principale hanno energia tanto più alta quanto più grande è il corrispondente numero quantico secondario. Ad esempio l'orbitale $3s$ ha energia minore del $3p$ e questo, a sua volta, ha energia minore del $3d$. La ragione di ciò è legata alla presenza di interazioni fra elettroni. Gli stati con egual numero quantico principale hanno uguale energia solo se gli elettroni si muovono nel campo di forze creato dal solo nucleo. La presenza di più elettroni modifica la forma del campo di forze che ciascuno di essi sperimenta rendendo particolarmente basso il valore dell'energia potenziale in vicinanza del nucleo. Lì, infatti, l'attrazione che un elettrone subisce non è praticamente schermata dagli altri. Ne risulta che sono energeticamente favoriti gli elettroni con momento angolare basso (l piccolo), ai quali corrisponde una maggiore probabilità di trovarsi vicino al nucleo, rispetto a quelli che hanno un momento angolare alto (l grande), ai quali la forza centrifuga impedisce di avvicinarsi al nucleo;
- i numeri quantici magnetico m e di spin m_s che definiscono la orientazione della corrente elettronica rispettivamente orbitale e di spin.

Un'altra caratteristica qualitativa importante degli atomi contenenti più di un elettrone è che ciascun elettrone nell'atomo ha un'unica serie di numeri quantici. Cioè ciascun elettrone ha una combinazione di n , l , m ed m_s che è in qualche modo differente da quella di tutti gli altri elettroni nell'atomo. Questa importante caratteristica è definita dal:

Principio di Esclusione di Pauli

in un atomo non è possibile attribuire a due elettroni gli stessi quattro numeri quantici.

Pertanto non più di due elettroni possono occupare lo stesso orbitale atomico e due elettroni nello stesso orbitale hanno gli stessi valori di n , l ed m e spin opposto (uno $+1/2$ e l'altro $-1/2$).

2.8 CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE.

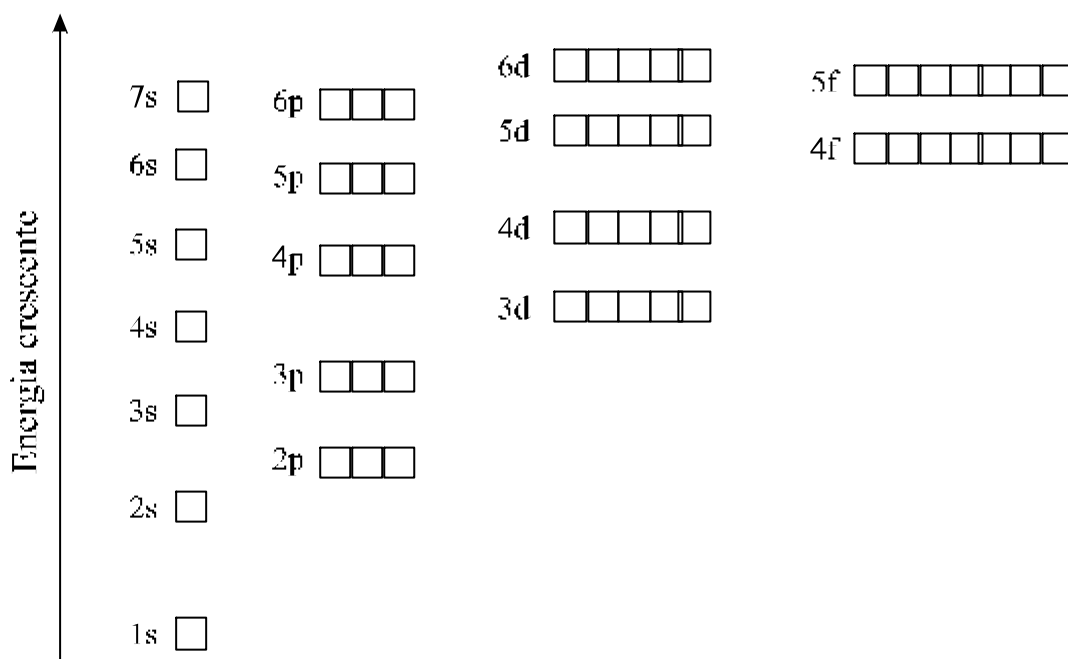
Un certo numero di aspetti delle proprietà e del comportamento degli atomi può essere compreso in termini del numero di elettroni che essi hanno e delle relative energie degli orbitali che occupano. Per vedere come ciò venga fuori, si ha bisogno delle configurazioni elettroniche degli atomi gassosi degli elementi; queste dicono quali orbitali atomici sono occupati dagli elettroni.

La *costruzione* (aufbau) della configurazione elettronica di un atomo stabile deve tener conto delle seguenti regole:

1. In base al Principio di Esclusione di Pauli in un atomo *non possono esistere due elementi con i quattro numeri quantici identici*. Ne segue che un orbitale con numeri quantici n , l ed m può contenere al massimo due elettroni di spin opposto. I sottolivelli di tipo s , p , d ed f , essendo costituiti rispettivamente da 1, 3, 5 e 7 orbitali, potranno contenere al massimo 2, 6, 10 e 14 elettroni rispettivamente.
2. Ogni elettrone successivamente aggiunto prende posto nell'orbitale con più bassa energia fra quelli disponibili.

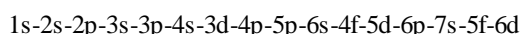
3. Essendo l'energia di due elettroni di spin opposti in uno stesso orbitale un poco più elevata di quella di due elettroni spaiati (solitari) in due orbitali dello stesso sottolivello, *in un sottolivello gli orbitali devono essere tutti occupati da elettroni solitari prima che uno di tali orbitali possa accogliere due elettroni di spin opposto (regola di HUND)*. In particolare l'occupazione dell'orbitale vuoto di un sottolivello può avvenire indifferentemente con un elettrone con spin orario o spin antiorario.

Lo schema completo dei livelli e sottolivelli ad energia crescente è il seguente:



Vi è una sovrapposizione tra il terzo ed il quarto livello tale che gli orbitali 4s hanno un'energia più bassa degli orbitali 3d, ma la differenza di energia è piccola. Una simile sovrapposizione si verifica tra il quarto ed il quinto, tra il quinto ed il sesto, tra il sesto ed il settimo livello. Inoltre, a causa di tali sovrapposizioni, le energie degli orbitali 4f e 5f sono più elevate di quelle degli orbitali 6s e 7s rispettivamente.

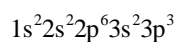
L'ordine teorico di riempimento è il seguente:



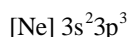
L'ordine riportato è solo quello teorico di riempimento, ma è da tener presente che una volta riempito il sottolivello s del livello n, l'aumento della carica nucleare porta il sottolivello d del livello (n-1) ad un valore di energia inferiore a quello del sottolivello s del livello superiore; pertanto saranno gli elettroni di quest'ultimo sottolivello i primi ad essere allontanati quando l'atomo viene ionizzato.

Per quanto riguarda le notazioni adoperate, lo spin elettronico è indicato con una freccia in modo che il simbolo $\uparrow\uparrow$ indica una coppia di elettroni con spin paralleli, mentre il simbolo $\uparrow\downarrow$ indica una coppia con spin antiparalleli nello stesso orbitale.

Una generica configurazione elettronica viene descritta, con riferimento ad esempio al fosforo (Z=15) nel modo seguente:



dove l'esponente indica il numero di elettroni contenuti nel relativo sottolivello. Spesso risulta conveniente omettere di scrivere l'assegnazione di quegli elettroni che non appartengono al guscio di valenza, cioè (nel caso del fosforo):



2.9 LA TAVOLA PERIODICA.

È conveniente, pertanto, raggruppare gli atomi in quattro blocchi (s, p, d, f) a seconda del sottolivello energetico occupato dall'ultimo elettrone di valenza, cioè dall'elettrone non presente nella configurazione elettronica dell'elemento a numero atomico immediatamente inferiore. A seconda del blocco di appartenenza, gli elementi si dividono in *elementi rappresentativi di tipo s* e *di tipo p*, *elementi di transizione di tipo d*, *elementi di transizione di tipo f*. Questi ultimi vengono anche detti di *transizione interna* in quanto sistemando nei blocchi gli elementi a numero atomico crescente, gli elementi di tipo f si inseriscono all'interno del blocco d tra gli elementi a numero atomico 57 e 72 e fra gli elementi a numero atomico 89-104.

1	H																			2	He						
Blocco s																				Blocco p							
3	4																			5	6	7	8	9	10		
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne		
11	12																			13	14	15	16	17	18		
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20																			31	32	33	34	35	36		
K	Ca																			Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38																			49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr																			In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56																			81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba																			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88																										
Fr	Ra																										
IA	IIA																			IIIA	IVA	VA	VIA	VII A	0		

Blocco d (Elementi di transizione)

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Lu	Hf	TA	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
89									
Ac									
IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	II B

Blocco f (Elementi delle terre rare)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Serie dei Lantanidi

Serie degli Attinidi

Complessivamente si ha la seguente corrispondenza:

$$(n-1) \cdot d^a \cdot ns^b \equiv \text{Gruppo } (a+b) A$$

$$(n-1) \cdot d^{10} \cdot ns^a \cdot np^b \equiv \text{Gruppo } (a+b) \text{ B}$$

$$\text{Ca}(4s^2) \equiv \text{Gruppo II - A}; \quad \text{Zn}(3d^{10}4s^2) \equiv \text{Gruppo II - B}; \quad \text{Sc}(3d^14s^2) \equiv \text{Gruppo III - A}; \quad \text{Al}(3s^23p) \equiv \text{Gruppo III - B}$$

Esiste tuttavia qualche eccezione.

- Il gruppo che, secondo questa regola verrebbe denominato VIII-B, cioè quello dei gas nobili, è chiamato invece gruppo zero a richiamo del fatto che, in prima approssimazione, questi elementi non hanno elettroni coinvolgibili nella formazione di legami chimici.
- Tutti gli elementi che, secondo la regola, dovrebbero costituire i gruppi VIII-A, IX-A e X-A sono invece assegnati ad un unico gruppo VIII. Si tratta, infatti, di una famiglia di elementi di transizione che mostrano notevoli analogie di comportamento, non solo lungo il gruppo, ma anche lungo il periodo.
- Non essendo stato definito un gruppo VIII-B, l'unico gruppo VIII non ha bisogno di specificazioni.

Una linea spezzata separa nella tavola periodica gli elementi con caratteristiche di *metalli* (alta conducibilità elettrica e termica, bassa energia di ionizzazione degli atomi), che nella tavola hanno sfondo bianco, da quelli con caratteristiche di *non-metalli* (bassa conducibilità elettrica e termica, alta energia di ionizzazione degli atomi, stato fisico normale gassoso e costituzione di tipo molecolare per molti elementi), che nella tavola hanno sfondo scuro. In particolare alcuni elementi non metallici hanno proprietà che stanno tra i veri metalli e i veri non-metalli; questi elementi sono detti *metalloidi* (nella tavola hanno sfondo molto scuro).

Alcuni dei gruppi hanno nomi comuni. Gli elementi del Gruppo I-A, per esempio, sono *metalli*. Essi, con ossigeno, formano composti che sono solubili in acqua per dare soluzioni fortemente alcaline o basiche. Da questo, gli elementi di questo gruppo sono chiamati *metalli alcalini* o semplicemente *alcalini*. Gli elementi del Gruppo II-A sono anch'essi *metalli*. I loro composti con l'ossigeno sono alcalini, ma alcuni non sono solubili in acqua e si trovano in depositi naturali. In base alle loro proprietà, e in base al fatto che si trovano in giacimenti terrestri, gli elementi del Gruppo II-A sono noti come *metalli alcalino-terrosi*. Nella parte destra della tavola, nel Gruppo O, vi sono i *gas nobili*. Di solito erano chiamati *gas inerti*, sino a quando non si scoprì che alcuni membri del gruppo mostravano un piccolo grado di reattività. Il termine nobile è usato per indicare un molto limitato grado di reattività. Infine gli elementi del Gruppo VII-A sono chiamati *alogeni*, derivato dalle parole greche che significano mare e sale.

Esaminiamo ora il riempimento degli orbitali nei vari elementi della tavola periodica.

Il primo periodo comprende solo due elementi dato che l'orbitale 1s può contenere solo due elettroni.

Il secondo periodo comincia con il litio nel quale il terzo elettrone entra nell'orbitale 2s. Dato che vi sono un orbitale 2s e tre orbitali 2p, ciascuno capace di accogliere due elettroni, 8 elementi trovano posto nella tavola prima che gli orbitali 2s e 2p vengano riempiti; come si ha nell'elemento neon.

Il terzo periodo contiene pure 8 elementi e termina con l'argon in cui gli orbitali 3s e 3p sono riempiti.

Il quarto periodo è tale che, prima che sia completato il riempimento del 3° guscio, comincia il riempimento del 4° guscio. La ragione di quanto si verifica per gli elementi argon e potassio deve cercarsi ancora una volta nelle interazioni fra elettroni. Agli orbitali 3d, che hanno un elevato valore del momento angolare, corrisponde una densità elettronica più lontana dal nucleo e perciò la loro energia risulta molto più alta di quella degli orbitali 3p talché con il completamento di questo sottolivello, che si ha appunto con l'argon, si realizza una speciale compattezza nella struttura atomica paragonabile a quella degli elementi che chiudono il primo e secondo periodo. L'energia degli orbitali 3d risulta di poco superiore anche a quella dell'orbitale 4s e la differenza diminuisce a mano a mano che, passando da un elemento all'altro, aumenta la carica nucleare e con essa l'energia con cui gli elettroni vengono legati al nucleo.

Questa osservazione può essere generalizzata nel senso che l'importanza del numero quantico principale, come elemento determinante la distribuzione di energia di un certo gruppo di elettroni facenti parte di un atomo, aumenta all'aumentare della carica nucleare effettiva dell'atomo stesso. Ciò lo si può facilmente verificare osservando che la configurazione elettronica dello scandio è $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ ma quella dello ione Sc^+ è $[\text{Ar}] 3d^1 4s^1$, segno che l'orbitale 4s e gli orbitali 3d hanno praticamente la stessa energia. Negli ioni Ti^{2+} e V^{3+} la configurazione elettronica è $[\text{Ar}] 3d^2$, cioè gli orbitali 3d hanno energia inferiore a quello 4s. Le specie chimiche Ca, Sc^+ , Ti^{2+} e V^{3+} hanno lo stesso numero di elettroni, mentre la carica nucleare aumenta progressivamente dal calcio al vanadio; ne consegue un aumento progressivo della stabilità degli orbitali 3d rispetto al 4s.

Lo scandio apre la prima serie di *elementi di transizione* con la quale si realizza il completamento del 3° guscio. Con gli elementi cromo e rame si verifica una discontinuità nel riempimento degli orbitali 3d. Infatti si passa dalla configurazione $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ del vanadio a quella $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ (anziché $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$) del cromo e dalla configurazione $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ del nichel alla configurazione $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ (anziché $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$) del rame. Con cromo e rame si realizza rispettivamente la semicompletezza con un elettrone per orbitale e la completezza con due elettroni per orbitale del sottolivello 3d, col che è

associata una certa stabilizzazione della configurazione elettronica che permette il richiamo di un elettrone dell'orbitale 4s. Tuttavia la stabilizzazione non è molto notevole né per il rame né, tantomeno, per il cromo, nel senso che non è in alcun modo confrontabile con quanto si verifica con il completamento del sottolivello p.

Completato il sottolivello 3d con 10 elettroni, continua il riempimento del 4° guscio con una sequenza di elementi la cui configurazione è simile, a parte il numero quantico principale, a quella degli elementi che formano il primo e secondo periodo. Il quarto periodo viene completato riempiendo gli orbitali 4p, il che avviene con il kripton che, come i suoi corrispondenti argon e neon, è un gas nobile.

Il quinto periodo è costituito da una serie di 18 elementi la cui configurazione elettronica ricalca quasi esattamente lo schema del periodo precedente. In esso gli orbitali 5s, 4d e 5p vengono riempiti nell'ordine. L'ultimo elemento della sequenza, lo xeno, ha solo di recente perso la qualifica di gas nobile del quale, tuttavia, conserva molte caratteristiche.

Il sesto periodo differisce in quanto dopo che l'orbitale 6s è riempito, il che avviene con il bario, ed un solo elettrone 5d viene sistemato, con il lantanio, gli orbitali 4f sono i prossimi disponibili in ordine di crescente energia. Difatti con l'elemento successivo, il cerio, l'energia del sottolivello 4f risulta più bassa di quella degli orbitali 5d e, con una configurazione elettronica $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$, esso è il primo di una serie di 14 elementi (tanti sono gli elettroni che il sottolivello f può contenere), elementi delle terre rare della serie dei Lantanidi, con i quali si completa progressivamente il sottolivello 4f. In particolare va notata una discontinuità nel riempimento degli orbitali 4f. Difatti si passa dalla configurazione $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ dell'europio a quella $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ (anziché $[\text{Xe}] 4f^8 6s^2$) del gadolinio e da questa a quella $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$ (anziché $[\text{Xe}] 4f^8 5d^1 6s^2$) del terbio. Ciò si spiega con le precedenti osservazioni sulla stabilità della configurazione elettronica.

Dopo che i 14 elementi della serie dei Lantanidi sono stati sistemati nella tavola, gli ultimi metalli di transizione compaiono a mano a mano che gli orbitali 5d vengono occupati. Questi a loro volta sono seguiti da sei elementi necessari per riempire i tre orbitali 6p ed il sesto periodo termina con il radon, che è un gas nobile.

Il settimo periodo comincia con il riempimento dell'orbitale 7s, completato il quale inizia una nuova serie di 14 elementi, elementi delle terre rare della serie degli Attinidi, nei quali prima compare un elettrone 6d, dopodiché si procede al completamento del sottolivello 5f con un fenomeno analogo a quello registrato per la serie dei Lantanidi.

In particolare si osserva che molti di tali elementi, dal nettunio ($Z=93$) in poi, sono stati preparati artificialmente.

2.10 IL RAGGIO ATOMICO.

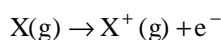
È possibile collegare le dimensioni del raggio atomico alla sistemazione periodica degli elementi. Si osserva che:

- lungo gli elementi di un periodo, il raggio atomico diminuisce all'aumentare del numero atomico a causa dell'aumento della carica nucleare. Questo effetto è tanto più pronunciato quanto più piccolo è il numero di elettroni nel livello più esterno poiché, quando questo numero aumenta, la tendenza alla contrazione della *atmosfera* elettronica è controbilanciata, almeno in parte, dalla tendenza alla espansione dovuta alla repulsione interelettronica;
- lungo gli elementi di un gruppo, gli elettroni occupano in ogni atomo un livello energetico in più rispetto all'atomo precedente. Anche se il progressivo aumento della carica nucleare tende ad avvicinare gli elettroni al nucleo, l'aggiunta di un elettrone in un livello più alto ha un effetto predominante e quindi il raggio degli atomi aumenta lungo un gruppo.

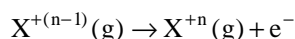
2.11 ENERGIE DI PRIMA IONIZZAZIONE.

Fino ad ora si è fornita una indicazione qualitativa delle energie relative dei vari orbitali in un atomo a più elettroni. Tuttavia, per comprendere maggiormente il comportamento chimico ed i dettagli più fini della tavola periodica, è opportuno poter disporre di un'indicazione più quantitativa dell'energia con la quale un atomo lega i suoi elettroni. Ciò può essere ottenuto dalla misura dell'energia di ionizzazione.

Definiamo **energia di prima ionizzazione** E_1 l'energia minima richiesta per allontanare un elettrone da un atomo gassoso con formazione di uno ione gassoso.



Indicheremo con E_2 , E_3 , ... le energie necessarie a rimuovere i successivi elettroni, pertanto con E_n indicheremo l'energia connessa con il seguente processo:



Dato che in fase gassosa l'atomo e lo ione sono isolati da ogni influenza esterna, l'energia necessaria per compiere la ionizzazione è esattamente l'energia con la quale l'atomo lega il suo elettrone. Quindi la grandezza dell'energia di ionizzazione dà una misura quantitativa della stabilità della struttura elettronica dell'atomo isolato.

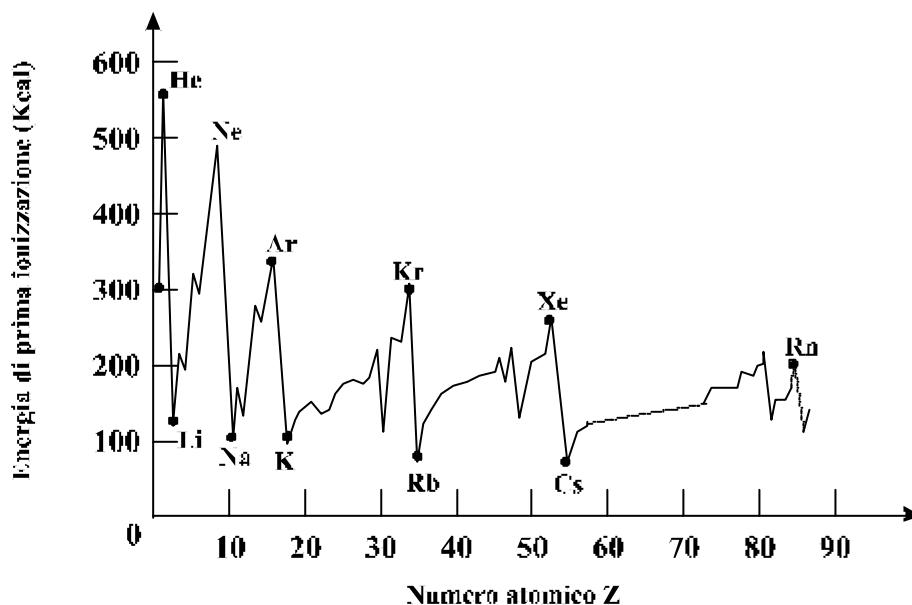
Riportiamo le energie di prima ionizzazione degli atomi gassosi degli elementi, misurate sperimentalmente, ed il loro andamento in funzione del numero atomico:

Z	Elemento	E_1
1	H	313,5
2	He	566,9
3	Li	124,3
4	Be	214,9
5	B	191,3
6	C	256,9
7	N	335,1
8	O	314,0
9	F	401,8
10	Ne	497,2
11	Na	118,5
12	Mg	176,3
13	Al	138,0
14	Si	187,9
15	P	254
16	S	238,9
17	Cl	300
18	Ar	363,4
19	K	100,1

Z	Elemento	E_1
20	Ca	140,9
21	Sc	151,3
22	Ti	158
23	V	155
24	Cr	156,0
25	Mn	171,4
26	Fe	182
27	Co	181
28	Ni	176,0
29	Cu	178,1
30	Zn	216,6
31	Ga	138
32	Ge	182
33	As	226
34	Se	225
35	Br	273,0
36	Kr	322,8
37	Rb	96,31
38	Sr	131,3

Z	Elemento	E_1
39	Y	147
40	Zr	158
41	Nb	158,7
42	Mo	164
43	Tc	168
44	Ru	169,8
45	Rh	172
46	Pd	192
47	Ag	174,7
48	Cd	207,4
49	In	133,4
50	Sn	169,3
51	Sb	199,2
52	Te	208
53	I	241,1
54	Xe	279,7
55	Cs	89,78
56	Ba	120,2
57	La	129

Z	Elemento	E_1
72	Hf	160
73	Ta	182
74	W	184
75	Re	182
76	Os	200
77	Ir	200
78	Pt	210
79	Au	213
80	Hg	240,5
81	Tl	140,8
82	Pb	171,0
83	Bi	168,1
84	Po	194
85	At	//
86	Rn	247,8
87	Fr	//
88	Ra	121,7
89	Ac	160



Si osserva una periodicità nel valore dell'energia di prima ionizzazione, parallelo alla periodicità delle proprietà chimiche degli elementi. In particolare *l'energia di prima ionizzazione cresce al diminuire della distanza dell'elettrone dal nucleo, cioè del raggio atomico. Pertanto essa aumenta lungo un periodo e diminuisce lungo un gruppo.*

Cerchiamo di capire il perché di tale comportamento. I principali fattori di cui tener conto sono:

- l'effetto dell'aumento della carica nucleare;
- l'effetto della repulsione fra gli elettroni.

Cominciamo dal primo periodo. Si vede innanzitutto come l'energia di ionizzazione dell'elio è maggiore di quella dell'idrogeno. Ciò potrebbe essere facilmente ottenuto, da un punto di vista qualitativo, calcolando l'energia di legame con la stessa espressione ottenuta per l'atomo di idrogeno, da cui si ricava che aumentando la carica nucleare aumenta l'energia di legame e quindi l'energia di ionizzazione. In effetti se l'equazione fosse corretta, raddoppiando Z dovrebbe quadruplicare E_i , mentre in realtà l'aumento è da 314 a 567 Kcal (anziché da 314 a 1254 Kcal). Tale minore aumento deriva dalla repulsione fra i due elettroni che rende l'atomo di elio meno stabile di quello che ci si aspetterebbe dall'utilizzo della suddetta equazione.

Nel secondo periodo, nel passaggio dall'elio al litio l'energia di prima ionizzazione diminuisce di molto e ciò è dovuto al fatto che nella configurazione elettronica del litio $1s^2 2s$ si ha che gli elettroni $1s$ passano la maggior parte del loro tempo molto vicini al nucleo, mentre l'elettrone $2s$ viene a trovarsi per la maggior parte del tempo a grandi distanze. In pratica gli elettroni $1s$ *schermano* l'elettrone $2s$ dal nucleo, cioè, per la maggior parte del tempo, l'elettrone $2s$ risente non di una carica pari a $+3e$, bensì di una carica netta pari circa a $3e - 2e = +e$. Questo effetto di schermo da parte degli elettroni più interni, assieme all'aumento del numero quantico principale, fornisce una spiegazione soddisfacente delle energie relative di ionizzazione dell'elio e del litio.

Proseguendo si nota che l'energia di ionizzazione del berillio è alquanto maggiore di quella del litio, a causa dell'aumentata carica nucleare. Tuttavia aggiungendo un altro elettrone si ha il boro ($1s^2 2s^2 2p$) in cui la leggera diminuzione dell'energia è legata agli effetti di schermo degli elettroni $1s$ ed al fatto che un elettrone $2s$ ha una maggiore capacità di penetrazione di tale schermo rispetto ad un elettrone $2p$. L'aumento di energia con il carbonio e l'azoto è legato all'aumentata carica nucleare, mentre la leggera caduta nell'energia di ionizzazione che si verifica nell'atomo di ossigeno è legata all'ulteriore repulsione, che deriva dal fatto che due elettroni occupano lo stesso orbitale $2p$, che supera gli effetti dell'aumento della carica nucleare. Man mano che si aggiunge il quinto ed il sesto elettrone $2p$, l'effetto dell'aumento di carica nucleare supera la repulsione elettronica ed il potenziale di ionizzazione aumenta, raggiungendo un massimo nel neon.

Nel terzo periodo si ritrova il comportamento osservato nel secondo periodo.

Nel quarto periodo viene introdotta una nuova caratteristica. Dopo che due elettroni $4s$ sono comparsi nel potassio e nel calcio, l'energia di prima ionizzazione aumenta molto lentamente a mano a mano che si aggiungono elettroni lungo la serie dei metalli di transizione. Sembrerebbe, dall'ordine in cui gli orbitali $4s$ e $3d$ sono riempiti che gli orbitali $3d$ siano quelli più alti di energia. Tuttavia, quando uno dei metalli di transizione viene ionizzato, quello che viene allontanato è un elettrone $4s$. Questo indica che le energie degli orbitali $4s$ e $3d$ sono molto vicine e che una leggera variazione nella struttura dell'atomo può variare le loro energie relative. Ciò è in gran parte responsabile del grande numero di stati di ossidazione che i metalli di transizione presentano.

Nel quinto periodo si ripetono le caratteristiche presentate nel quarto.

Nel sesto periodo si trova che le energie di prima ionizzazione dei metalli di transizione sono più alte di quelle dei corrispondenti elementi del quarto e quinto periodo. La causa di ciò è la comparsa dei 14 elementi delle terre rare immediatamente prima che gli orbitali $6d$ vengano riempiti. Quindi le energie di ionizzazione dei metalli di transizione del sesto periodo risentono di una quantità ulteriore di carica nucleare introdotta con gli elementi delle terre rare.

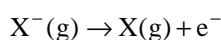
Dallo studio delle energie di ionizzazione si possono trarre parecchie utili generalizzazioni che aiutano a capire il comportamento degli elettroni negli atomi e nelle molecole:

- A mano a mano che elettroni vengono aggiunti ad orbitali con lo stesso numero quantico principale in elementi successivi, l'energia di ionizzazione aumenta per l'aumentare della carica nucleare.
Questo spiega perché l'energia di prima ionizzazione cresce lungo un periodo.
- Gli elettroni con numero quantico principale maggiore sono schermati dal nucleo da parte degli elettroni più interni. Questa è una delle ragioni per cui le energie di ionizzazione dei metalli alcalini sono così basse.
- Quando parecchi orbitali p o d sono disponibili, un solo elettrone entra in ciascun orbitale fino a che essi sono riempiti a metà. Si trova che gli elettroni in questi orbitali riempiti a metà hanno tutti lo stesso spin. Questa serie di orbitali semi-riempiti con elettroni di stesso spin sembra essere particolarmente stabile, dato che l'aggiunta di un altro elettrone determina spesso una diminuzione dell'energia di ionizzazione.

- Lungo un gruppo, ad eccezione dei metalli di transizione, l'energia di prima ionizzazione tende a diminuire con l'aumentare del numero atomico.

2.12 AFFINITÀ ELETTRONICHE.

Oltre che perdere elettroni, gli atomi possono anche acquistarne. Difatti molti atomi neutri possiedono ancora una residua attrazione per gli elettroni a causa del non completo riempimento del livello energetico più esterno. Pertanto un elettrone nelle vicinanze di un tale atomo sentirà l'effetto dell'attrazione delle cariche positive del suo nucleo e quindi si legherà all'atomo. Se a un atomo viene aggiunto un elettrone, si forma uno ione negativo; questo elettrone sottostà all'influenza del nucleo e dovrà essere compiuto un lavoro per poterlo allontanare dal nucleo e riformare l'atomo neutro. A tal proposito definiamo **l'affinità elettronica** come *la quantità di energia richiesta per allontanare un elettrone da uno ione gassoso*:



Come è implicito nel nome, l'energia necessaria per effettuare questo distacco di elettrone è una misura della affinità, o attrazione, dell'atomo per il suo elettrone in più.

Per quasi tutti gli elementi, l'acquisto di un elettrone è un fenomeno esotermico, e quindi le AE vengono date come valori negativi. Comunque, quando è aggiunto un secondo elettrone, deve essere compiuto del lavoro, dovendo forzare un elettrone verso uno ione già negativo. Questa variazione è endotermica, perciò ad AE si dà valore positivo.

La misura della affinità elettronica è sperimentalmente molto difficile, ma ad ogni modo le condizioni che determinano i valori di AE sono molto simili a quelle osservate per EI. AE aumenta da sinistra a destra lungo un periodo, e dal basso verso l'alto in un gruppo. Ciò non dovrebbe sorprendere, perché un livello di valenza che perde elettroni facilmente presenterà una piccola attrazione per elettroni addizionali. D'altra parte, un livello di valenza che trattiene i suoi elettroni fortemente sarà in grado di trattenere fortemente anche un elettrone in più. Tuttavia è difficile fare generalizzazioni in merito al comportamento periodico delle affinità elettroniche, perché si conoscono con certezza solo quelle di relativamente pochi elementi.

2.13 L'ELETTRONEGATIVITÀ.

Oltre alle grandezze ora definite di energia di ionizzazione ed affinità elettronica, i chimici ne usano spesso una terza chiamata **elettronegatività** definita come *sintetica indicazione della attitudine di un atomo ad attrarre elettroni impegnati nel legame chimico con un altro atomo*.

Dobbiamo quindi aspettarci che un atomo che abbia alta energia di ionizzazione e possibilmente alta affinità elettronica sia anche molto elettronegativo. Questo è, ad esempio, il caso di atomi come il fluoro, il cloro o l'ossigeno. Al contrario, atomi che hanno energia di ionizzazione molto bassa, come quelli alcalini, ad esempio, sono anche a bassa elettronegatività.

La realizzazione di una scala di valori di elettronegatività degli elementi chimici può avere una duplice utilità:

- 1) fornire una chiara espressione della generalizzazione qualitativa che la capacità degli elementi ad attrarre ed assumere elettroni aumenta da sinistra a destra lungo un periodo e dal basso verso l'alto lungo un gruppo;
- 2) porre le differenze di elettronegatività in relazione semiquantitativa, sebbene empirica, con proprietà dei legami, come i momenti dipolari e le energie di legame.

Capitolo 3

IL LEGAME CHIMICO

L'atomo, come abbiamo finora visto, è un sistema elettricamente neutro, ma le cariche elettriche positive e negative che lo costituiscono non sono uniformemente distribuite nel suo volume. Tali cariche, pertanto, possono esercitare forze di attrazione e di repulsione sulle cariche di atomi adiacenti, per cui gli atomi si aggregano e si combinano tra di loro dando luogo a quella miriade di sostanze che compongono il mondo che ci circonda. In particolare, le sostanze in cui sono presenti atomi chimicamente tutti eguali, cioè aventi lo stesso numero atomico, sono dette *sostanze elementari* o, più semplicemente, *elementi*; quelle in cui, invece, compaiono atomi appartenenti a specie diverse sono dette *sostanze composte* o *composti*.

Per moltissimi composti e per alcuni elementi gli atomi che li costituiscono si organizzano in gruppi discreti (tutti eguali fra loro e formati da due o più atomi) a cui si dà il nome di *molecole*. Si dice **molecola** qualsiasi aggregato elettricamente neutro di atomi, tenuti assieme abbastanza fortemente così da essere considerati come una sola entità. L'attrazione netta tra due atomi entro una molecola è detta *legame chimico*.

In altri casi, invece, non è possibile individuare un tale aggregato discreto di atomi.

Le proprietà chimiche e fisiche di elementi e di composti sono determinate non solo dalla loro composizione chimica, ma anche dal modo in cui i loro atomi sono legati. Di seguito cercheremo di enunciare ed illustrare alcuni semplici criteri che ci permettano sia di capire come e perché gli atomi si uniscono tra di loro, sia di prevedere, per una qualsiasi sostanza, la natura del legame, il *legame chimico*, che si instaura tra gli atomi che la compongono.

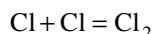
3.1 PARAMETRI DELLA STRUTTURA MOLECOLARE: ENERGIE, DISTANZE ED ANGOLI DI LEGAME.

Prima di affrontare la teoria del legame chimico, è opportuno introdurre alcuni parametri della struttura molecolare i cui valori, determinati sperimentalmente, possono rivelare alcuni evidenti regolarità che aiutino a costruire ed a capire tale teoria.

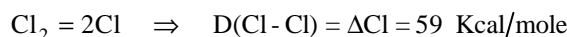
Energie di legame.

Si definisce **energia di legame** in una molecola, *l'ammontare di energia in gioco nella formazione della molecola a partire dagli atomi isolati*.

Ad esempio, l'energia di legame per la molecola Cl_2 è l'energia connessa al processo:



L'energia di legame viene valutata misurando **l'energia di dissociazione di legame D** che è *l'energia che occorre somministrare per dissociare la molecola in atomi* e che quindi si riferisce al processo esattamente inverso a quello soprascritto:



Le energie di dissociazione dei legami sono espresse, di solito, in chilocalorie per mole di legami rotti.

Misure sperimentali hanno dimostrato che i fattori principali che determinano l'energia di un particolare legame sono le proprietà intrinseche degli atomi legati e molto meno le proprietà dell'ambiente circostante determinato dagli altri atomi della molecola. Si può quindi sperare di poter formulare una teoria che spieghi la maggior parte delle caratteristiche del legame chimico in base alle proprietà degli atomi legati.

È possibile caratterizzare un legame chimico con un **energia media di legame e** , che è *l'energia approssimativa necessaria per rompere quel legame in ogni composto in cui esso si presenta*.

Tale energia media di legame è diversa dall'energia di dissociazione di legame, di cui fornisce solo un'approssimazione, che si riferisce all'energia media necessaria per rompere un particolare legame in una particolare molecola. Non di meno, le energie di legame forniscono una utilissima indicazione sulla stabilità dei vari legami chimici e possono essere quindi utilizzate per calcolare l'energetica delle reazioni chimiche in assenza di dati calorimetrici diretti.

Distanze di legame.

Nelle molecole gli atomi si trovano sempre in uno stato di vibrazione reciproca, per cui non si può parlare di una singola distanza fissa tra ogni coppia di atomi. Vi è, però, *una distanza media ben definita tra i nuclei di due atomi legati* e questa è detta **lunghezza di legame** o **distanza di legame**.

Se una sostanza può essere ottenuta in forma cristallina, è possibile misurare la distanza tra i suoi atomi per mezzo della diffrazione di raggi X.

Se una sostanza non cristallizza in modo opportuno, esistono altre tecniche capaci di misurare le sue distanze di legame. La più importante di queste tecniche è la *spettroscopia molecolare*.

La lunghezza di legame per una coppia di atomi rappresenta la posizione di massima stabilità o di energia minima. Da un punto di vista qualitativo è possibile affermare che tale distanza aumenta con l'aumentare del numero atomico. Difatti la formazione del legame viene ostacolata dalle repulsioni elettrostatiche tra i due nuclei e tra i gusci elettronici interni dei due atomi, il che comporta un abbassamento di energia collegata alla formazione del legame. Man mano che il numero atomico aumenta, da una parte cresce la carica nucleare e quindi aumenta la repulsione tra i due nuclei, dall'altra gli elettroni di valenza si trovano a distanze sempre più grandi dal nucleo.

Le distanze di legame, come quanto visto per le energie di legame, risultano essere indipendenti dalla molecola in cui si trova il legame, ma dipendenti dalle proprietà intrinseche degli atomi legati. Si deve tuttavia ammettere che è possibile trovare legami tra le stesse coppie di atomi che hanno nei vari composti lunghezze ed energie totalmente diverse (nei composti etano, etilene ed acetilene, vi è una variazione notevole nella lunghezza e nell'energia del legame carbonio-carbonio). Piuttosto che considerare questo fatto come una violazione del concetto che le proprietà di legame sono indipendenti dall'ambiente molecolare, è utile considerare i legami di tali composti come rappresentativi di *tre diversi tipi di legame carbonio-carbonio*:

- nel primo tipo, ogni atomo di carbonio è legato ad un totale di quattro atomi;
- nel secondo tipo, ogni atomo di carbonio è legato ad un totale di tre atomi;
- nel terzo tipo, ciascuno è legato a due atomi.

Quando si esaminano numerosi dati si trova che la lunghezza e l'energia di ciascun tipo di legame carbonio-carbonio sono pressoché costanti in molti composti.

Angoli di legame.

L'angolo di legame è l'angolo interno della intersezione tra le due linee congiungenti il nucleo di un atomo centrale ai nuclei di due atomi ad esso legati.

Poiché gli atomi sono in costante vibrazione, non vi è un valore definito per l'angolo di legame, proprio come non vi è una lunghezza fissa di legame. Il termine angolo di legame, pertanto, si riferisce all'angolo medio intorno a cui i tre atomi vibrano, che è ben definito.

Gli angoli di legame, come le lunghezze di legame, sono determinati principalmente da misure di diffrazione di raggi X e di spettroscopia molecolare.

3.2 INTRODUZIONE AD UNA TEORIA SUL LEGAME CHIMICO.

In un atomo isolato ciascun elettrone è soggetto all'influenza del nucleo e degli altri elettroni, ma quando due atomi si uniscono, gli elettroni dell'uno subiscono anche l'influenza degli elettroni e del nucleo dell'altro. Pertanto, quando due atomi vengono in contatto, la sistemazione elettronica deve modificarsi. Può darsi che, per effetto di questa modificazione, il sistema dei due atomi pervenga ad un sistema *più stabile*, cioè a contenuto energetico minore, rispetto a quello costituito dai due atomi isolati. In tal caso, tra i due atomi si stabilisce una forza attrattiva, si forma quello che si dice un *legame chimico*.

Per descrivere il comportamento degli elettroni in una molecola vi sono essenzialmente due modi di affrontare il problema.

1. Il primo, detto **metodo degli orbitali molecolari (MO)** considera la molecola come una entità in cui tutti gli elettroni si muovono sotto l'influenza di tutti i nuclei e di tutti gli altri elettroni; si considera cioè ogni elettrone come appartenente all'intera molecola e avente a disposizione per il suo moto tutto il volume della stessa. I livelli energetici occupati dagli elettroni nella molecola, analoghi ai livelli energetici nell'atomo isolati, vengono chiamati *orbitali molecolari*.
2. Il secondo, detto **metodo del legame di valenza (LV)**, considera gli atomi costituenti come se fossero atomi isolati, eccetto che uno o più elettroni dell'orbita esterna di un atomo possono sistemarsi nell'orbita esterna dell'altro. Tale metodo utilizza i livelli energetici degli atomi isolati.

Per meglio comprendere le differenze tra i due punti di vista, esaminiamo dapprima il caso della molecola di idrogeno. La molecola dell'idrogeno consiste di due atomi, ciascuno formato da un protone e da un elettrone. Dal punto di vista degli orbitali molecolari, la molecola è costituita da due protoni posti ad una data distanza l'uno dall'altro, e da due elettroni in un livello energetico che comprende l'intera molecola.

Secondo l'altro punto di vista invece, cioè quello del legame di valenza, la molecola è formata da due atomi di idrogeno e con i gusci elettronici come negli atomi isolati, eccetto che ciascun guscio può contenere di tanto in tanto entrambi gli elettroni.

Indipendentemente dal metodo usato per la sua descrizione, la molecola si forma in quanto gli elettroni dispongono di uno spazio maggiore e la forza di attrazione dei due protoni positivi per i due elettroni negativi è superiore alle forze repulsive che si esercitano, rispettivamente, tra i due protoni e i due elettroni.

Dei due metodi, quello degli orbitali molecolari e quello del legame di valenza, il primo è certamente il più rigoroso: infatti nella molecola molti, se non tutti gli elettroni si trovano in livelli energetici diversi da quelli caratteristici degli atomi isolati. Tuttavia la teoria del legame di valenza è così semplice che viene tuttora usata molto frequentemente dai chimici. Entrambe le teorie considerano unicamente gli elettroni più esterni in quanto essi determinano la valenza di un elemento, cioè la sua capacità di formare legami. Questi elettroni vengono detti *elettroni di valenza* e sono rappresentati con dei punti attorno al simbolo dell'elemento.

Considereremo essenzialmente due diversi tipi di legame: *il legame ionico* ed *il legame covalente*. Diciamo subito che il trasferimento di elettroni determina un legame ionico, mentre quanto gli elettroni vengono condivisi si ha un legame covalente. Vi sono alcune situazioni in cui si trovano l'uno e l'altro di questi estremi, ma il vero valore di questi modelli è che la maggior parte dei legami chimici ha proprietà intermedie molti vicine o all'uno o all'altro. Si potrà, così, spiegare la maggior parte dei fenomeni di legame in termini di questi due tipi estremi di legame.

3.3 I LEGAMI IONICI.

Si ha un **legame ionico** o **legame eteropolare**, quando *nella formazione di un composto gli elettroni vengono trasferiti dal guscio esterno di un atomo a quello di un altro atomo*.

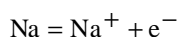
Così, per esempio, il cloro reagisce con il sodio per formare il cloruro sodico (il comune sale da cucina): l'atomo di sodio che cede l'elettrone, assume carica positiva e diventa *il catione* Na^+ ; quello di cloro, che acquista l'elettrone, assume carica negativa e diventa *l'anione* Cl^- . Entrambi gli ioni così generatisi hanno la configurazione elettronica di gas rari: il Cl^- ha la configurazione dell'argon, lo Na^+ quella del neon. In conseguenza della polarità opposta i due ioni si attraggono mediante forze coulombiane, costituendo la molecola del cloruro sodico (NaCl). In effetti, nel modello a legame ionico si

immagina che le particelle che sono legate siano entità sferiche con una carica negativa o positiva risultante. Ora è un risultato fondamentale della teoria elettrostatica che una distribuzione sferica di carica funziona come se la carica effettiva fosse concentrata al centro della sfera. Di conseguenza la maggiore semplificazione del modello a legame ionico è che si possano calcolare le forze elettrostatiche che agiscono tra gli ioni usando la legge di Coulomb, come se gli stessi ioni fossero cariche puntiformi. Questo modo di affrontare il problema non è esatto e deve essere leggermente perfezionato, ma è un buon esempio di come una piccola semplificazione possa portare utilissimi risultati.

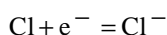
Una prova sperimentale dell'esistenza degli ioni e quindi del legame ionico è fornita dal fatto che tali composti, generalmente solidi a temperatura ambiente, risultano conduttori se riscaldati al di sopra della temperatura di fusione. Allo stato solido non è possibile evidenziare una conducibilità elettrica perché gli ioni sono abbastanza rigidamente vincolati ad occupare una posizione fissa nella struttura. La maggiore mobilità connessa con lo stato liquido permette invece di rivelare, in questa situazione, una elevata conducibilità che consiste appunto in un movimento ordinato ed orientato di particelle cariche sotto l'azione di una differenza di potenziale elettrico.

Nella formazione di legami ionici possiamo prevedere che i metalli tendono a formare ioni positivi e i non metalli ioni negativi. Difatti i metalli si trovano nella parte sinistra della tavola periodica; sono elementi con piccoli valori di EI (energia di ionizzazione) e di AE (affinità elettronica). È necessario fornire relativamente poca energia per allontanare gli elettroni da questi elementi e formare ioni positivi. Nella parte destra della tavola periodica ci sono i non metalli; elementi con grandi valori di EI ed AE. È molto difficile allontanare gli elettroni da questi elementi, ma quando acquistano elettroni, vengono emesse quantità relativamente grandi di energia. Pertanto, su una base energetica, il legame ionico è favorito, rispetto ad altri tipi di legame, quando atomi con bassi valori di EI si combinano con atomi con grandi valori di AE.

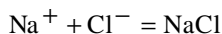
È da notare che la formazione degli ioni non è un processo che avviene in quanto fine a sé stesso, ma ha bensì luogo solo quando gli ioni positivi e negativi possono poi unirsi tra loro per produrre un composto chimico. In altri termini il sodio darà luogo al processo



solo in quanto contemporaneamente avviene il processo



ed è l'interazione che si sviluppa tra ioni di carica opposta che può essere considerata come la forza spingente nel processo di formazione del composto



Nello scrivere le formule dei composti ionici la regola che si adotta è quella di indicare per primo l'elemento che è sottoforma di ione positivo e successivamente l'altro. Inoltre occorrerà apporre in basso a destra rispetto al simbolo dell'elemento degli indici numerici tali che la somma algebrica delle cariche elettriche positive e negative, attribuite ai vari ioni presenti nella formula del composto sia eguale a zero.

In generale, perché dagli elementi si formi un composto stabile, si deve verificare un reale abbassamento dell'energia. In altre parole energia deve essere ceduta. Esistono tre importanti fattori che contribuiscono a influenzare l'energia durante la formazione di un composto ionico. Uno è l'allontanamento degli elettroni da uno degli atomi; questo richiede un aumento di energia: l'energia di ionizzazione. Un altro fattore è la variazione di energia che si ha quando uno o più elettroni vengono aggiunti agli atomi dell'altro elemento. Questa è l'affinità elettronica che, come abbiamo visto in precedenza, è generalmente esotermica: solitamente determina un abbassamento di energia. Volendo prevedere il bilancio energetico, dobbiamo tener conto che sia EI sia AE sono riferiti agli atomi gassosi isolati che diventano ioni gassosi isolati. Tuttavia va considerato che, scritta la formula di un composto ionico, questo non corrisponde, almeno allo stato solido, all'esistenza di una molecola avente quella formula, intendendo per molecola un aggregato costituito da un numero discreto di atomi: lo scrivere NaCl non significa che il cloruro di sodio, allo stato solido, è costituito da un insieme di molecole di NaCl, cioè da un insieme di aggregati formati ciascuno da un atomo di sodio ed un atomo di cloro, bensì significa soltanto che nel cloruro sodico gli atomi di sodio e di cloro si trovano nel rapporto atomico 1:1. Tutti i composti ionici allo stato solido, invece, hanno una struttura formata da un insieme di ioni, ciascuno fissato in una certa posizione del reticolo cristallino e tale che ogni ione positivo è circondato ad eguale

distanza da un certo numero di ioni negativi e viceversa. Nel caso di NaCl, ogni ione Na^+ è circondato da 6 ioni Cl^- equidistanti e viceversa.

Il numero di ioni di eguale carica che circondano, essendo equidistanti, uno ione di carica opposta dicesi **numero di coordinazione** dello ione.

Questo reticolo possiede un'energia più bassa degli ioni isolati, perché quando gli ioni si avvicinano viene emessa energia (sappiamo che questo è vero perché per separarli dobbiamo spendere dell'energia). Il processo immaginario che forma il reticolo dagli ioni isolati porta ad un abbassamento dell'energia degli ioni di una quantità nota come *energia reticolare*. L'energia reticolare esercita una maggior influenza stabilizzante sui componenti ionici. Considerando soltanto EI e AE si avrebbe un aumento di energia, tuttavia poiché l'energia reticolare provoca un grande abbassamento energetico, come effetto globale si ha la formazione del composto ionico ed una reale diminuzione di energia.

È chiaro che la struttura elettronica degli elementi determina i tipi di ioni che essi formano. Consideriamo, a tal proposito, la struttura elettronica del sodio



l'elettrone perso è quello trattenuto meno fortemente e pertanto il singolo elettrone 3s (quello più esterno). Quindi la struttura elettronica dello ione Na^+ è:



L'allontanamento del primo elettrone del sodio non richiede molta energia, poiché la prima EI di Na è piccola. Quindi, una quantità di energia uguale alla prima EI può essere facilmente fornita dalla formazione esotermica del reticolo dei composti ionici contenenti ioni Na^+ . La rimozione del secondo elettrone del sodio, invece, è molto difficoltosa. Il valore della seconda EI di Na è enorme, poiché implica la rottura della struttura interna, che è quella di un gas nobile. La quantità di energia capace di formare lo ione Na^{2+} è quindi più grande dell'energia reticolare, così, in conclusione, la formazione di un composto contenente ioni Na^{2+} è energeticamente molto sfavorita. Ecco perché non osserviamo mai composti contenenti questo ione e perché la perdita di elettroni da parte del sodio si blocca una volta raggiunta la configurazione del gas nobile.

Una situazione abbastanza analoga si verifica per gli altri metalli.

Consideriamo, invece, la struttura elettronica del cloro



e quando acquista un elettrone



A questo punto l'acquisto di elettroni cessa, dato che se venisse aggiunto un altro elettrone, esso dovrebbe entrare in un orbitale appartenente ad un prossimo livello superiore.

Una situazione analoga si presenta per altri non metalli.

Il numero di elettroni persi o acquistati da un elemento per formare lo ione corrispondente dicesi **valenza ionica** dell'elemento. Pertanto si parlerà, secondo i casi, di monovalenza, bivalenza o trivalenza

Ciò che si è osservato è che i fattori energetici determinano per molti atomi la formazione di ioni che hanno la configurazione di un gas nobile. Quindi, in generale, possiamo affermare che *quando formano ioni, gli atomi della maggior parte degli elementi rappresentativi tendono ad acquistare o a perdere elettroni, finché non hanno raggiunto una configurazione che corrisponde a quella di un gas nobile*.

Per gli elementi di transizione la situazione si presenta un po' più complicata di quanto non sia per gli elementi rappresentativi. In generale, gli atomi di questi elementi hanno i sottolivelli d parzialmente riempiti, questi hanno un'energia leggermente più bassa del sottolivello s più esterno.

Per esempio, la configurazione del ferro è

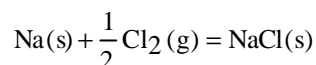


Quando il ferro reagisce, perde abbastanza facilmente gli elettroni 4s formando Fe^{2+} . Dato che il sottolivello 3d è energeticamente vicino al 4s, non risulta difficile allontanare ancora un altro elettrone per formare Fe^{3+} .

Ebbene una caratteristica dei metalli di transizione è appunto quella di formare più di uno ione. Frequentemente, formano uno ione con carica 2+, proveniente dalla perdita di due elettroni s più esterni; per perdita degli elettroni d si formano ioni con cariche positive più alte. Sfortunatamente non risulta facile prevedere esattamente quali ioni possono formarsi da un dato metallo di transizione, e neanche prevedere la loro stabilità relativa.

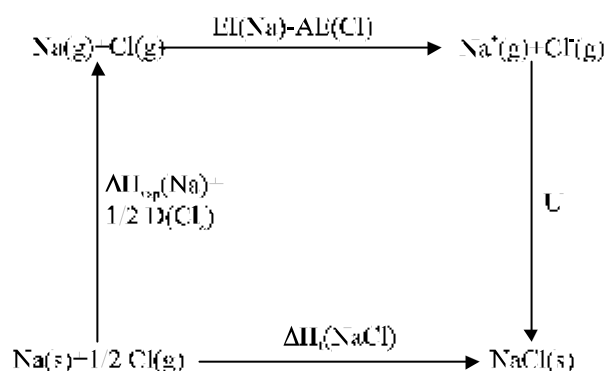
A titolo di esempio chiarificativo, si pensi all'energia prodotta dalla formazione del cloruro di sodio cristallino dagli atomi di sodio e cloro.

La reazione:



è, in realtà, un processo molto complesso, poiché comporta la distruzione dei legami sia nelle molecole di cloro e nel sodio metallico, sia la formazione del reticolo cristallino del cloruro sodico. Così l'energia liberata quando avviene la reazione, quantità che misura la stabilità di NaCl rispetto al sodio metallico ed al cloro gassoso, viene determinata non soltanto dalle proprietà dello stesso cloruro sodico, ma anche dalla forza di legame nel sodio metallico e nel cloro molecolare.

Difatti, si faccia riferimento alla figura di lato in cui si evidenziano due processi che conducono alla formazione del cloruro di sodio dai suoi elementi. Uno è la conversione diretta degli elementi in composto, l'altro è un ipotetico susseguirsi di tre stadi che fornisce lo stesso risultato. Per il principio di conservazione dell'energia, l'energia liberata nella conversione diretta a un solo stadio degli elementi nel composto, deve essere la stessa di quella liberata seguendo il processo alternativo a tre stadi:



i) il primo di tali stadi consiste nella vaporizzazione del sodio metallico e nella dissociazione del cloro in atomi. Per effettuare questo stadio si dovrebbe apportare energia al sistema e la quantità per mole richiesta per ogni tipo di atomo è uguale alla somma dell'entalpia di vaporizzazione del sodio ed a un mezzo dell'energia di dissociazione del legame di cloro. Così, l'energetica di questo primo stadio mostra come la stabilità del sodio metallico e delle molecole di cloro influenzi l'energia liberata dalla reazione globale;

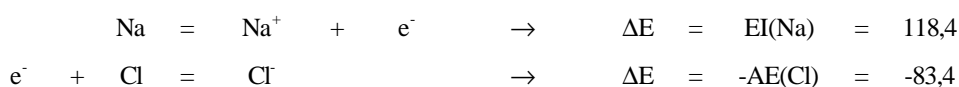
ii) nel secondo stadio, gli atomi gassosi vengono convertiti in ioni gassosi. Far questo significa fornire al sistema una quantità di energia pari all'energia di ionizzazione del sodio, $EI(\text{Na})$, ma riottenere una quantità pari all'affinità elettronica del cloro. L'energia effettiva richiesta è dunque $EI(\text{Na}) - AE(\text{Cl})$;

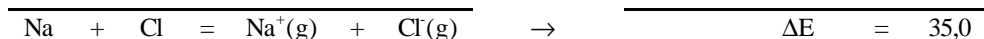
iii) nel terzo stadio, gli ioni gassosi si condensano in reticolo cristallino di cloruro di sodio. L'energia liberata dal sistema in questo stadio è chiamata *energia del cristallo ionico* ed è una misura diretta della stabilità del cristallo ionico.

Al fine di disporre i fattori che controllano la sola forza dei legami ionici, senza preoccuparsi del legame nel sodio metallico o nel cloro molecolare, sceglieremo come punto di partenza dei nostri calcoli il sodio gassoso e gli atomi di cloro ed immagineremo, quindi che la formazione del cloruro di sodio si compia in tre passi:

1. formazione degli ioni gassosi isolati dagli atomi;
2. formazione della molecola biatomica del cloruro di sodio dagli ioni;
3. formazione del cristallo ionico.

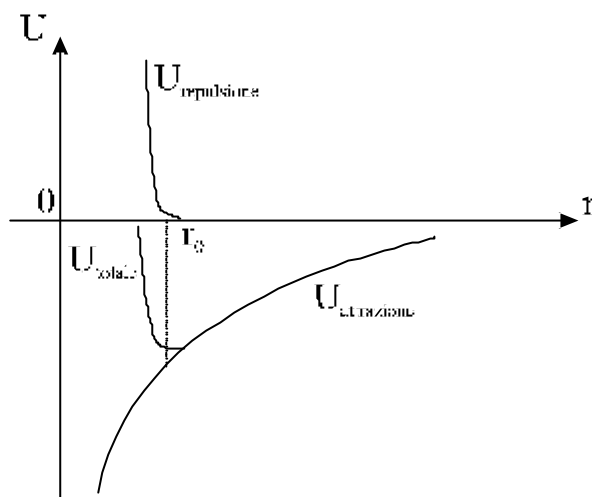
Per formare uno ione sodico gassoso ed un elettrone da un atomo gassoso, si deve fornire una quantità di energia pari all'energia di ionizzazione del sodio [$EI(\text{Na}) = 118,4$ kcal/mole], Cedendo, però, questo elettrone ad un atomo di cloro, si ottiene una quantità di energia pari all'affinità elettronica del cloro [$AE(\text{Cl}) = 83,4$ kcal/mole]. Di conseguenza l'energia effettiva necessaria per formare gli ioni dagli atomi gassosi è data da:





Quindi per formare gli ioni dagli atomi sono necessarie 35 kcal/mole di coppie ioniche.

Si consideri ora la formazione di una molecola biatomica di cloruro di sodio gassoso dagli ioni. Secondo la legge dell'elettrostatica di Coulomb, portando cariche opposte di grandezza e dall'infinito ad una distanza r l'una dall'altra, la loro energia potenziale si abbassa di una quantità $-e^2/r$. Nasce così un'energia potenziale attrattiva $U_{\text{attrazione}}$. Se i due ioni sono molto vicini, i loro elettroni esterni cominciano ad occupare lo stesso spazio sviluppando una forte forza repulsiva. In relazione a ciò, sorge bruscamente un'energia potenziale repulsiva $U_{\text{repulsione}}$. La somma delle forze di attrazione e di repulsione dà l'energia netta di potenziale dei due ioni.

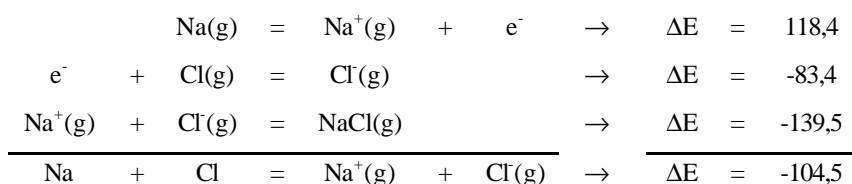


La distanza r_0 a cui l'energia potenziale è minima, rappresenta la distanza a cui gli ioni si fermerebbero se fosse rimossa tutta la loro energia cinetica ed è la distanza di legame all'equilibrio.

Con buona approssimazione l'energia potenziale degli ioni alla loro distanza di equilibrio è quella dipendente dalla sola forza di attrazione. Studiando la molecola di cloruro di sodio biatomica gassosa, si è trovato che la sua distanza internucleare è 2,38 Å, per cui l'energia potenziale coulombiana è:

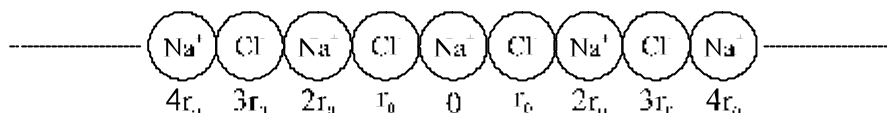
$$-\frac{e^2}{r_0} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{2,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -139,5 \text{ kcal/mol}$$

Per trovare l'energia prodotta quando la molecola si forma dagli atomi gassosi, basta combinare i tre stadi:



Il fatto che la variazione di energia sia negativa mostra che l'energia del sodio e del cloro legati ionicamente è più bassa di quella degli atomi separati.

Ora, per trovare l'energia di formazione sviluppata quando un cristallo di cloruro di sodio si forma dagli ioni gassosi, si deve calcolare l'energia potenziale coulombiana di uno ione quando esso è sotto l'azione di tutti gli altri ioni del cristallo. A tal fine consideriamo il modello semplificato monodimensionale seguente:



I primi due ioni di cloro vicini, disposti ad una distanza r_0 , contribuiranno all'energia potenziale con un valore pari a $-2e^2/r_0$, mentre i due atomi di sodio più vicini daranno $+2e^2/2r_0$. Il segno positivo deriva dalla repulsione tra le cariche eguali sugli ioni di sodio.

Continuando il ragionamento si ha:

$$U = -\frac{2e^2}{r_0} + \frac{2e^2}{2r_0} - \frac{2e^2}{3r_0} + \dots = -\frac{2e^2}{r_0} \cdot \left[\left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) + \dots \right]$$

da cui si vede come U sia più negativa di $-e^2/r_0$ (il termine entro parentesi quadra è certamente maggiore di $1/2$).

Il calcolo effettuato può essere esteso ai cristalli reali tridimensionali, ottenendo che l'energia di attrazione coulombiana di un qualsiasi reticolo cristallino può essere espressa come

$$U = -\frac{M \cdot e^2}{r_0} \quad M = \text{costante di MADELUNG}$$

dove M dipende dalla disposizione geometrica degli ioni.

Per il reticolo cristallino del cloruro di sodio è $M = 1,75$, per cui, a parità di tutte le altre condizioni, il solido ionico ha un'energia che è il 75% più bassa di quella della molecola biatomica gassosa. Questo ulteriore abbassamento di energia si verifica perché uno ione sodio nel solido è legato mediante forze coulombiane a tutti gli ioni nel cristallo.

Essendo la distanza tra gli ioni nel cristallo del cloruro di sodio pari a $2,80 \text{ \AA}$ (maggiore che nella molecola biatomica) si ha:

$$U = -1,75 \cdot \frac{e^2}{r_0} = -1,75 \cdot \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -206 \text{ kcal/mol}$$

Da un punto di vista rigoroso, l'energia reticolare U è l'energia sviluppata quando il solido si forma dagli ioni gassosi. Tuttavia nel suo calcolo si è considerato solo il contributo delle forze coulombiane che si hanno fra ioni considerati come cariche puntiformi, mentre occorrerebbe tener conto anche delle forze di repulsione tra ioni vicini dovute alle dimensioni finite della nuvola elettronica. Tale repulsione deriva quindi dalle dimensioni finite degli ioni ed è della stessa natura delle repulsioni di van der Waals fra gli atomi neutri. L'espressione migliorata per l'energia potenziale del cristallo è ora:

$$U = -\frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

dove il termine B/r^n rappresenta le repulsioni fra atomi vicini ed il valore di n varia da 9 a 12, secondo il tipo di ioni nel cristallo. Spesso n può essere calcolato studiando la compressibilità del cristallo. Il coefficiente V misura l'intensità delle forze repulsive e varia al variare degli ioni. Tuttavia, B può essere eliminata dall'espressione dell'energia reticolare considerando che al valore di r in cui il cristallo è più stabile (r_0), U è minimo e $dU/dr=0$.

Quindi, differenziando U e ponendo l'espressione trovata uguale a zero

$$\frac{dU}{dr} = \frac{M \cdot e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

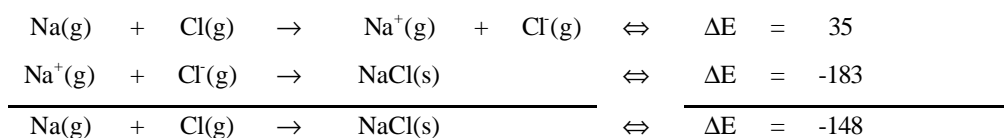
$$B = \frac{M e^2}{n} r_0^{n-1}$$

si ottiene:

$$U = -\frac{M \cdot e^2}{r_0} + \frac{M}{n} \cdot \frac{e^2}{r_0} = -\frac{M \cdot e^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dato che n è circa 10, si vede che la vera energia reticolare è soltanto il 10% meno negativa del valore ottenuto considerando solo le forze coulombiane. Quindi la vera energia reticolare del cloruro di sodio è -183 kcal/mole.

Ora che si ha il valore dell'energia che si sviluppa quando un reticolo cristallino si forma dagli ioni gassosi, si può trovare quanta energia si sviluppa quando il cloruro di sodio solido si forma dagli atomi di sodio e cloruro gassosi:



Dato che ΔE per il processo totale è negativo, energia viene sviluppata quando il cloruro di sodio si forma dai suoi atomi gassosi. Di conseguenza si può dire che il cloruro di sodio cristallino è più stabile dei suoi atomi gassosi, ed il motivo di questa stabilità è l'attrazione coulombiana fra gli ioni nel reticolo cristallino.

Per quanto riguarda la geometria del reticolo cristallino, si potrebbe tentare di caratterizzare ciascuno ione mediante un raggio e sperare che la distanza internucleare in un qualsiasi composto ionico possa essere calcolata con buona approssimazione sommando i raggi degli ioni positivi e negativi. Questa è in realtà una buona ipotesi di lavoro.

Da misure con raggi X su un cristallo è possibile determinare la distanza dei nuclei di ioni adiacenti. Per assegnare i raggi degli ioni, bisogna trovare un metodo con cui distinguere nella distanza internucleare il contributo dello ione positivo e quello dello ione negativo. Ebbene, senza approfondire i dettagli di tale studio, è stato possibile, dall'esame di alcune distanze internucleari misurate, ottenere una serie di valori dei raggi ionici.

Tali raggi ionici non significano che la nuvola elettronica non si estenda oltre una certa distanza, ma il solo significato quantitativo dei raggi ionici è che quando essi sono sommati l'un l'altro danno con buona approssimazione la distanza interionica osservata.

Gli ioni possono essere assimilati a tante sferette compatte, elettricamente cariche con la loro carica uniformemente distribuita sulla loro superficie. Le dimensioni degli ioni sono determinate dal volume in cui si muovono rapidamente e in tutti i sensi gli elettroni situati attorno al nucleo. È evidente che le dimensioni sono in relazione col numero di elettroni ed infatti gli andamenti dei raggi ionici sono quelli che si possono prevedere sulla base delle strutture elettroniche degli elementi:

- ◇ lungo ogni gruppo della tavola periodica il raggio ionico cresce con il numero atomico. Questo è in accordo con il fatto che elettroni di numero quantico principale sempre più alto si trovano, in media, a distanze sempre maggiori dal nucleo;
- ◇ un confronto fra ioni positivi e negativi che hanno lo stesso numero di elettroni, come ad esempio

	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
raggio ionico (Å)	1,17	1,32	1,33	0,97	0,66	0,51

mostra che lo ione negativo è sempre più grande. Ciò dipende dal fatto che, a parità di numero di elettroni, un aumento di carica nucleare comporta un aumento della forza di attrazione nucleo-elettroni e quindi una diminuzione di dimensioni. In ogni caso uno ione positivo risulterà sempre più piccolo del corrispondente atomo neutro e, viceversa, uno ione negativo risulterà essere maggiore in dimensione dell'atomo neutro.

3.4 IL LEGAME COVALENTE.

Si ha un **legame covalente** quando *due o più atomi mettono in comune o in compartecipazione i propri elettroni spaiati per raggiungere configurazioni elettroniche stabili.*

Abbiamo visto che per avere la formazione del legame ionico, l'effetto dovuto alla perdita di energia, causata dalla formazione del reticolo ionico, deve essere maggiore dell'effetto della variazione energetica determinato dai valori dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica. Ciò spesso non è possibile, particolarmente quando la EI degli atomi interessati è grande, come succede quando non-metalli si combinano con altri non-metalli. È in tal caso che la natura sceglie un modo diverso per abbassare l'energia, cioè la condivisione degli elettroni.

Per comprendere la natura di tale legame, consideriamo il più semplice composto covalente e cioè la molecola H_2 . I due atomi che costituiscono la molecola non possono essere legati tra di loro tramite un legame di tipo ionico, in quanto, essendo i due atomi identici, essi presentano lo stesso potenziale di ionizzazione e la stessa affinità elettronica, e quindi mancano i presupposti per cui uno degli atomi possa dare uno ione positivo e l'altro uno ione negativo.

Ricordiamo che un atomo di idrogeno è costituito da un protone e da un elettrone e quindi il sistema H_2 contiene 2 protoni e 2 elettroni. Se consideriamo le interazioni di tipo coulombiano esistenti tra queste particelle, avremo che esistono delle azioni repulsive protone-protone ed elettrone-elettrone, ed azioni attrattive protone-elettrone. Quando i due atomi si avvicinano l'un l'altro, l'elettrone di ciascun atomo inizia a risentire dell'attrazione di ambedue i nuclei.

Secondo la trattazione degli orbitali molecolari gli elettroni vengono attratti da entrambi i nuclei e si trovano in un orbitale che comprende tutta la molecola.

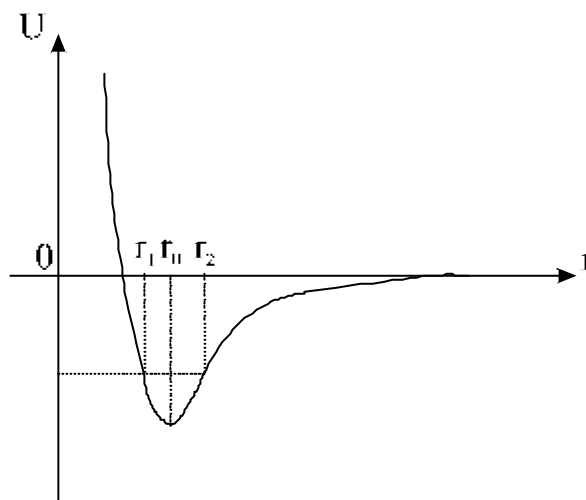
Secondo la trattazione del legame di valenza (LV), invece, ognuno degli elettroni condivisi è associato, in un certo istante di tempo, all'uno oppure all'altro dei nuclei, ma non contemporaneamente ad entrambi. In altre parole ciascun elettrone si trova in un orbitale atomico di un atomo o dell'altro e può aver luogo uno scambio elettronico in virtù del quale gli elettroni si scambiano di posto. Nella trattazione del legame di valenza si prende talvolta in considerazione anche la possibilità che entrambi gli elettroni appartengano contemporaneamente ad un atomo, in tal caso si ha un contributo cosiddetto ionico alla formazione del legame.

Approfondiremo queste teorie ulteriormente iniziando da quella più semplice del legame di valenza per ritornare più avanti sulla teoria degli orbitali molecolari.

Secondo il modello LV, due atomi H si uniscono per formare la molecola biatomica, pur conservando la loro identità. Nella figura di lato viene illustrata la variazione di energia potenziale che accompagna la formazione di questo legame. Se i due atomi sono lontani l'uno dall'altro la loro energia potenziale viene presa arbitrariamente uguale a zero (estremità destra del diagramma). Man mano che la distanza fra i due nuclei diminuisce, si fa sentire la forza di attrazione e l'energia potenziale diminuisce fino a che raggiunge un valore minimo oltre il quale l'energia aumenta molto rapidamente. Questo aumento è dovuto alla repulsione tra cariche dello stesso segno quando esse vengono a trovarsi a distanze molto piccole. Il minimo si verifica a 0,074 nm che corrisponde alla *lunghezza del legame*, cioè la distanza media dei nuclei della molecola H_2 . I due atomi si dispongono a questa distanza in quanto in tale posizione essi realizzano la minima energia potenziale.

Nella trattazione del legame di valenza si assume che, se i due atomi H si avvicinano, aumenta la probabilità che l'elettrone dell'orbitale 1s di un atomo si trasferisca nell'orbitale 1s dell'altro atomo. Tuttavia, a causa della repulsione tra gli elettroni, è improbabile che entrambi si trovino sullo stesso atomo. Avviene uno scambio in seguito al quale l'uno o l'altro dei due elettroni può trovarsi su uno o sull'altro dei due atomi. Ciò è possibile, in accordo al principio di esclusione di Pauli, solo se i due elettroni che subiscono questo scambio hanno spin contrapposti. Pertanto i due elettroni che formano un legame covalente devono avere spin opposto.

Rimane da spiegare perché si ha una diminuzione di energia potenziale nella formazione del legame.



1. A causa delle forze di attrazione dovute al campo magnetico dei due elettroni con spin contrapposto. Tuttavia tali forze sono troppo deboli per giustificare questa diminuzione di energia.
2. Quando un elettrone è confinato in un piccolo volume, possiede una energia maggiore di quando esso può muoversi in uno spazio più ampio. Perciò, quando un elettrone può muoversi attorno due atomi, possiede una energia minore di quando lo spazio a sua disposizione è quello di un solo atomo.
3. Quando due atomi H si avvicinano, ciascuno degli elettroni risente l'attrazione di una seconda carica positiva (quella dell'altro nucleo) e questa forza attrattiva supera ampiamente la forza di repulsione tra le cariche dello stesso segno. Tuttavia quando la distanza tra i due nuclei diviene molto piccola il confinamento degli elettroni in uno spazio sempre più limitato e la repulsione tra cariche dello stesso segno divengono predominanti e l'energia potenziale subisce un rapido aumento.

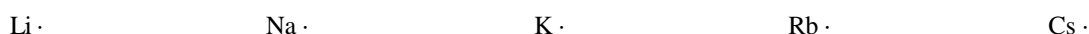
3.5 RAPPRESENTAZIONE DI LEWIS.

Per evidenziare gli elettroni nei legami covalenti, spesso si usano i **simboli di LEWIS**, così detti dal nome dello scienziato che primo li propose nel 1916. Per ricavare il *simbolo di LEWIS* di un elemento, scriviamo il suo simbolo chimico circondato da un numero di punti corrispondenti agli elettroni di valenza dell'atomo.

Per esempio, l'elemento litio, che ha un elettrone di valenza nel suo sottolivello 2s, ha il seguente simbolo di Lewis:



Infatti, ciascun elemento del gruppo IA ha un simbolo di Lewis simile, dato che ognuno di essi possiede soltanto un elettrone di valenza. I simboli di Lewis per tutti gli elementi del gruppo IA sono:

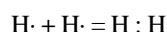


I simboli di Lewis per gli otto elementi dei gruppi A del periodo 2 sono:

Gruppo	IIA	IIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
IA							
Simbolo							
	$\text{Li} \cdot$	$\cdot \text{Be} \cdot$	$\cdot \text{B} \cdot$	$\cdot \text{C} \cdot$	$\cdot \text{N} :$	$\cdot \text{O} :$	$:\text{F} :$
							$:\text{Ne} :$

Gli elementi sottostanti a quelli indicati, in ciascun gruppo, avranno simboli di Lewis identici rispetto a quelli del periodo 2; eccetto, naturalmente, per il simbolo chimico dell'elemento. Va notato che quando un atomo possiede più di quattro elettroni di valenza, gli elettroni che superano questo numero compaiono accoppiati con altri. Possiamo quindi rilevare che, *per gli elementi rappresentativi, il numero del gruppo è uguale al numero di elettroni di valenza*.

Per il legame covalente, gli elettroni condivisi sono indicati come una coppia di punti fra i simboli degli atomi legati. La formazione di H_2 dagli atomi di idrogeno può essere rappresentata come segue:



Un altro metodo molto usato è quello di mettere un trattino al posto della coppia di elettroni. Per esempio, la molecola di idrogeno può essere rappresentata così:



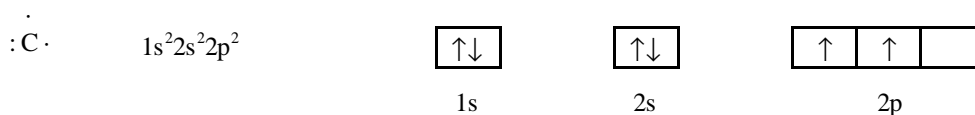
Tale rappresentazione risulta essere molto utile, tuttavia va usata ed interpretata con cautela, in quanto la vera geometria delle molecole è spesso ignorata in tali strutture.

3.6 LEGAMI MULTIPLI

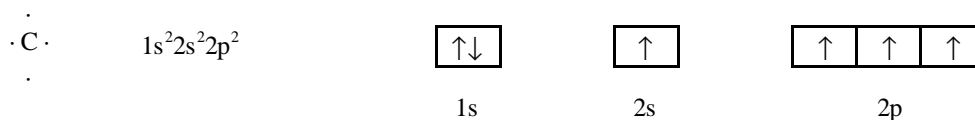
La condivisione di una coppia elettronica origina, come si è visto, un *legame singolo* tra due atomi. Esso viene rappresentato da un singolo trattino o da una coppia di punti.

Esiste però la possibilità di avere, tra due atomi, due o tre coppie di elettroni a comune, possibilità che si verifica quando ciascuno dei due atomi può mettere a disposizione per formare il legame due o tre elettroni: si parla di *legami doppi* o *tripli*.

Un esempio di legame doppio si ha nella molecola CO₂ (diossido di carbonio o anidride carbonica). Prendendo in esame il carbonio, dal suo simbolo elettronico risultano due elettroni spaiati. Quindi, in base alle regole sopra enunciate, esso potrebbe formare al massimo due legami di tipo covalente utilizzando cioè i suoi due elettroni spaiati e mettendoli in comune con analoghi elettroni spaiati presenti in altri atomi. Se osserviamo però la configurazione elettronica completa del carbonio, abbiamo:

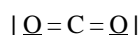


Il carbonio possiede un orbitale di tipo 2p completamente vuoto e quindi esso potrebbe disaccoppiare gli elettroni 2s utilizzando appunto l'orbitale 2p vuoto. Tale processo non richiede molta energia in quanto, come sappiamo, gli orbitali 2s e 2p sono energeticamente vicini e d'altra parte questa spesa di energia risulta essere ampiamente compensata dalla possibilità susseguente di formare quattro legami covalenti anziché due. Per cui la configurazione elettronica dell'atomo di carbonio, all'atto della formazione dei legami risulta:



Questo fenomeno non è eccezionale o occasionale, ma avviene anzi tutte le volte che sia possibile, e cioè esistano orbitali vuoti accessibili, di energia paragonabile con quelli già occupati.

Nella molecola CO₂ è presente un atomo di carbonio che è covalentemente legato con due atomi di ossigeno separati. L'atomo di carbonio, al centro, condivide due elettroni con ciascuno degli atomi di ossigeno, e ciascun ossigeno condivide due elettroni con il carbonio. Il risultato è la formazione di due *doppi legami*:



Un esempio di legame triplo si ha nella molecola N₂. Ciascun atomo di azoto (avente nel suo stato fondamentale la configurazione 1s²2s²2p³) completa il suo ottetto condividendo tre elettroni degli orbitali p con altri tre elettroni p di un secondo atomo di azoto. Questo tipo di legame viene rappresentato con tre trattini o con tre coppie di punti, nella quale ogni atomo di N condivide tre coppie di elettroni ed ha una coppia di elettroni 2s:



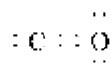
3.7 REGOLA DELL'OTTETTO E SUO SUPERAMENTO.

Un altro semplice accorgimento che qualche volta può essere utile per decidere come rappresentare la struttura elettronica di una molecola **la regola dell'ottetto**, proposta da Lewis, che afferma che *la struttura elettronica di una molecola deve essere tale da far sì che ognuno degli atomi presenti risulti essere circondato da un ottetto di elettroni*.

Quindi il numero di legami covalenti che un certo elemento potrà formare risulta essere imposto da tale condizione, e perciò generalmente eguale al numero di elettroni necessari perché dalla configurazione elettronica effettiva presentata dall'atomo si possa passare ad una configurazione otteziale.

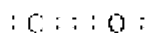
La regola dell'ottetto è stata estremamente utile perché ha permesso di ricavare molte formule elettroniche non immediatamente accessibili.

Un esempio interessante è dato dalla molecola CO, ossido di carbonio. Considerando la struttura elettronica degli atomi costituenti si potrebbe scrivere una formula di questo tipo:



in cui si ha un legame doppio carbonio-ossigeno. Le proprietà di tale sostanza, dedotte da misure sperimentali, sono tuttavia in disaccordo con la formulazione soprascritta.

Se, invece, proviamo a scrivere per la molecola CO una formula come:



ottenuta applicando la regola dell'ottetto, immediatamente il dato sperimentale risulta giustificato.

La regola dell'ottetto è una regola empirica, ricavata dall'osservazione di un fatto sperimentale, ma ha anche un suo fondamento logico. Infatti il far circondare un atomo da un ottetto di elettroni significa fargli assumere una configurazione elettronica per così dire satura, analoga cioè a quella che si riscontra nei gas nobili, che come sappiamo sono particolarmente stabili. Il fenomeno è assolutamente analogo a quello già visto nel caso dei composti ionici in cui la valenza ionica di un elemento era tale che lo ione risultante si presentava isoelettronico con il gas nobile più vicino.

L'unico elemento per cui non è mai valida la regola dell'ottetto e cioè l'idrogeno, che nei composti covalenti risulta essere circondato solo da una coppia di elettroni, non è sostanzialmente contrario alla regola, perché così facendo l'idrogeno assume la configurazione elettronica esterna del gas nobile elio.

Ad ogni modo tale regola può essere applicata, con elevata sicurezza, nello scrivere le formule di struttura di tutti quei composti in cui compaiono gli atomi non metallici del II periodo e cioè carbonio, azoto, ossigeno e fluoro. Con altri tipi di atomi è invece possibile riscontrare:

- un non completamento dell'ottetto (più raramente);
- una sua espansione (situazione più frequente).

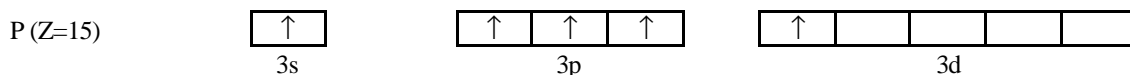
Il caso più rilevante di molecole contenenti un atomo che non riesce a completare l'ottetto (si parla di molecole deficienti di elettroni) si incontra nei composti del boro.

I casi di espansione di otetto sono invece più frequenti e si incontrano con gli elementi del terzo periodo e successivi. Vediamo come si giustificano tali composti. Consideriamo la configurazione elettronica del fosforo:



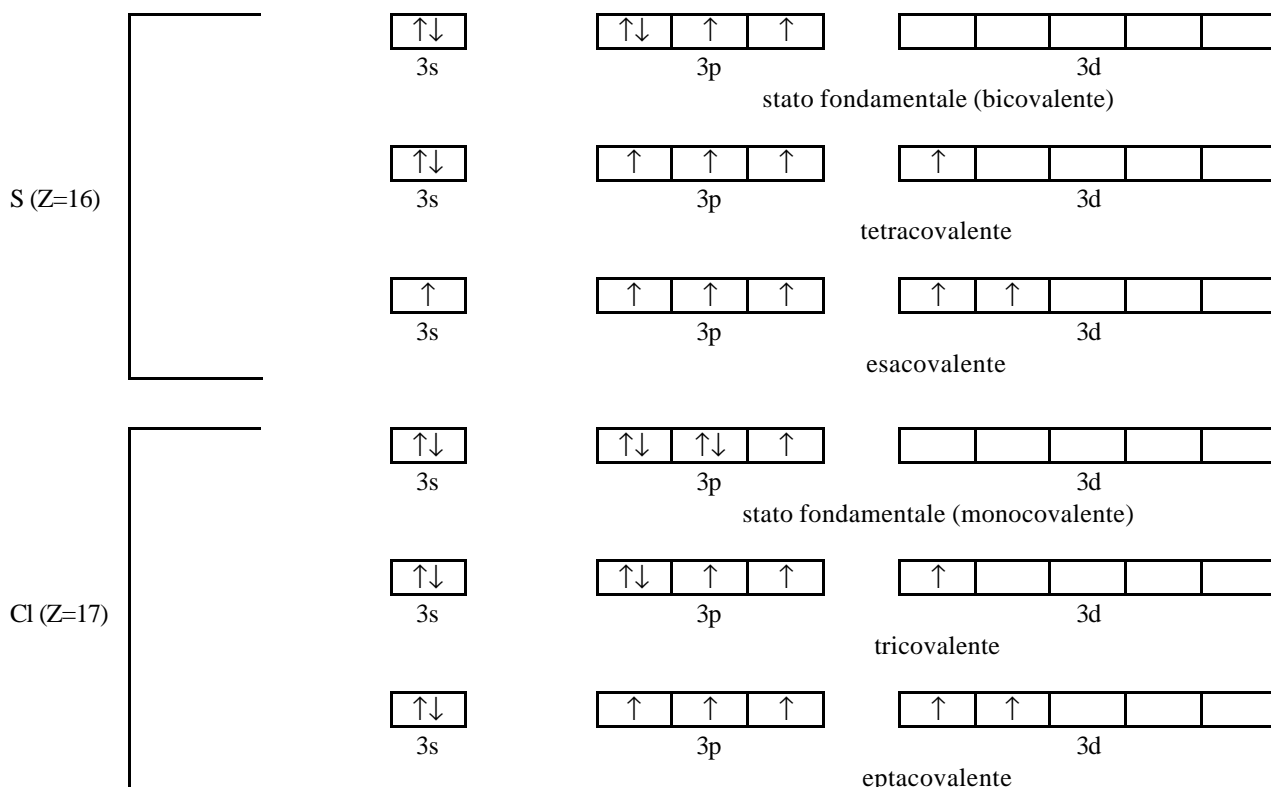
In base a questa configurazione e alla regola dell'ottetto, il fosforo può formare solo tre legami covalenti, e infatti esso dà composti quali PH_3 , PF_3 , ecc., come l'azoto. Osserviamo però, considerando la successione degli orbitali atomici, che al di là dei 3p esiste un gruppo di orbitali vuoti appartenenti allo stesso guscio esterno. Questi orbitali sono i 3d la cui energia non è molto diversa dai precedenti, per cui la coppia elettronica 3s può essere disaccoppiata con promozione di un elettrone in un orbitale 3d.

La nuova configurazione presentata dall'atomo di fosforo risulta:



Vi sono 5 elettroni spaiati e, quindi, la possibilità di formare 5 legami covalenti.

Un ragionamento analogo può essere sviluppato per lo zolfo e così si giustifica la sua tetra- ed esa-covalenza. Similmente per il cloro, che può, oltre a comportarsi da monocovalente, essere tri-, penta-, ed eptacovalente, disaccoppiando via via tutte le sue coppie elettroniche.



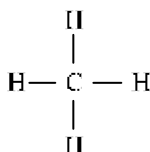
La possibilità di un elemento (del III periodo e successivi) di circondarsi di più di quattro coppie di elettroni a comune con un altro elemento, è limitata dal fatto che quest'ultimo deve presentare una notevole affinità per gli elettroni e quindi si può avere solo con gli alogeni e con l'ossigeno.

L'espansione dell'ottetto può inoltre verificarsi soltanto quando l'atomo interessato presenta orbitali vuoti energeticamente accessibili.

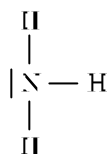
3.8 ALCUNI COMPOSTI COVALENTI.

Vediamo ora alcuni esempi notevoli di composti covalenti con l'idrogeno:

- Tra carbonio ed idrogeno si forma un composto detto **metano**, la cui formula è CH_4 . L'atomo di carbonio mette a comune ciascuno dei suoi 4 elettroni spaiati con l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno, formando così 4 coppie di elettroni:

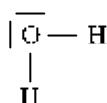


- Tra azoto ed idrogeno si forma un composto detto **ammoniaca**, la cui formula è NH_3 . L'atomo di azoto mette a comune ciascuno dei suoi 3 elettroni spaiati con l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno, formando così 3 coppie di elettroni:



La coppia di elettroni del guscio esterno, non condivisa, viene detta *coppia solitaria*.

- Tra ossigeno ed idrogeno si forma un composto detto **acqua**, la cui formula è H_2O . L'atomo di ossigeno mette a comune ciascuno dei suoi 2 elettroni spaiati con l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno, formando così 2 coppie di elettroni:



Si nota la presenza sull'atomo di ossigeno di due coppie solitarie.

- Tra fluoro ed idrogeno si forma un composto detto **fluoruro di idrogeno**, la cui formula è HF . L'atomo di fluoro mette a comune il suo unico elettrone spaiato con l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno, formando così una coppia di elettroni:

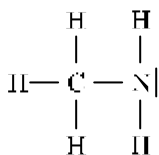
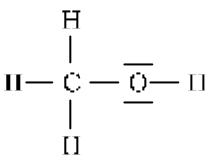
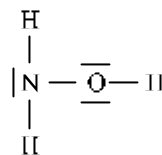


Dagli esempi finora fatti si ricava che il legame covalente consiste in una messa a comune, in una condivisione tra due atomi di una coppia di elettroni, ciascuno fornito da uno dei due atomi.

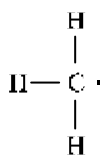
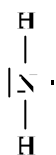
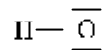
Si intende per **covalenza di un atomo** il numero di coppie di elettroni che esso ha in comune con altri atomi. Dagli esempi visti prima risulta che la covalenza del carbonio è 4, quella dell'azoto 3, dell'ossigeno 2 e del fluoro 1, oppure, come comunemente si dice, il carbonio è tetravalente, l'azoto trivalente, l'ossigeno bivalente ed il fluoro monovalente.

Una caratteristica del carbonio è quella che i suoi atomi possono facilmente concatenarsi attraverso legami covalenti. Tenendo conto di questa possibilità e considerando i soli composti con l'idrogeno, ne risulta che il carbonio può dare un numero enorme di composti diversi. Nel caso dell'azoto o dell'ossigeno la concatenazione è generalmente limitata a due atomi, mentre nel caso del carbonio non esiste praticamente limite. Questa è una situazione unica fra gli elementi chimici, tanto che lo studio dei composti del carbonio è affrontato a parte nella Chimica Organica.

Possiamo considerare molecole leggermente più complesso, in cui sono presenti due atomi, diversi tra di loro e diversi dall'idrogeno, legati tramite un legame covalente:

metilammina (CH_3NH_2)alcol metilico (CH_3OH)idrossilammina (NH_2OH)

In queste molecole è interessante notare la presenza di gruppi di atomi come CH_3 , *gruppo metilico*, NH_2 , *gruppo amminico*, OH , *gruppo idrossilico*. Questi gruppi sono detti **radicali molecolari**. Si intende per radicale molecolare *un aggregato di atomi che, come tale, presenta uno o più elettroni spaiati e che quindi è in grado di poter formare uno o più legami covalenti*. Infatti, scrivendo la formula di struttura elettronica di tali radicali abbiamo le seguenti situazioni:

gruppo metilico (CH_3)gruppo amminico (NH_2)gruppo idrossilico (OH)

In tutte e tre queste strutture si nota la presenza di un elettrone spaiato che può essere impegnato nella formazione di un altro legame covalente.

3.9 LEGAMI POLARI E MOMENTI DIPOLARI.

Si è notato in precedenza che una delle differenze fra il legame ionico e quello covalente è la natura della distribuzione di carica. In un legame covalente fra due atomi identici gli elettroni di legame sono simmetricamente distribuiti attorno ai due nuclei, mentre in un legame completamente ionico uno o più elettroni sono trasferiti da un atomo all'altro. Si è però anticipato che per lo più si sarebbero incontrate molecole con distribuzione di carica intermedia in cui una coppia di elettroni viene condivisa, ma non in maniera uguale, fra due nuclei.

Si definisce allora **legame covalente polare** *un qualsiasi legame in cui non vi sia esatta ripartizione degli elettroni comuni*.

Se gli atomi legati sono identici, come per H_2 e F_2 , poiché la coppia di elettroni comuni ha la stessa probabilità di trovarsi attorno a un nucleo come attorno all'altro, il "centro di gravità" delle cariche negative coincide col centro della molecola. La molecola è quindi neutra, non solo in quanto contiene eguale numero di cariche positive e negative (protoni ed elettroni), ma anche perché il centro delle cariche positive coincide con quello delle cariche negative. La molecola è non polare; essa contiene un legame non polare in quanto la coppia di elettroni è ugualmente ripartita tra i due nuclei.

Se però gli atomi legati non sono eguali, come in HF , poiché il centro delle cariche positive non coincide con quello delle cariche negative, si ha un legame polare. La molecola è sì elettricamente neutra, in quanto contiene un eguale numero di protoni ed elettroni, ma in essa, a causa della ineguale partizione della coppia di elettroni, si accumula una certa carica negativa dalla parte del fluoro, mentre l'estremità dell'idrogeno diviene corrispondentemente positiva. La polarità del legame dipende dalla posizione dei due elettroni comuni, i quali rimangono più a lungo nell'orbita dell'atomo di fluoro.

Da quanto detto sinora sulla polarità dei legami, è importante notare che *non vi è una netta distinzione tra legami covalenti e ionici*. In un legame chimico tra gli atomi A e B sono possibili tutte le gradazioni di polarità. Se A e B hanno la medesima tendenza ad attrarre elettroni, il legame tra loro è non polare; ma se la tendenza di B

ad attrarre elettroni è maggiore di quella di A, gli elettroni condivisi passano più tempo su B e il legame diventa tanto più polare quanto maggiore è questa differenza di tendenza. Se la tendenza di B ad attrarre elettroni è molto maggiore di quella di A, la coppia di elettroni praticamente non sarà più condivisa ma spenderà tutto o quasi il tempo su B. Ciò che ne risulta sarà uno ione negativo B^- e uno ione positivo A^+ ; il legame sarà ionico.

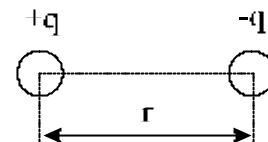
In una molecola biatomica in cui il legame è di tipo covalente polare, cioè in cui la coppia elettronica di legame non è rigorosamente condivisa tra i due nuclei, avviene che il baricentro delle cariche positive non coincide col baricentro delle cariche negative. Pertanto la molecola si deve comportare come un dipolo elettrico e quindi deve possedere un momento dipolare.

Ricordiamo che per **dipolo** si intende *un sistema costituito da due cariche elettriche di egual valore assoluto e di segno opposto situate ad una distanza r tra di loro*.

Il **momento dipolare** μ è il prodotto della carica q per la distanza r tra le due cariche.

$$\mu = q \cdot r$$

La determinazione sperimentale del valore del momento dipolare, presentato dalle molecole di un composto, può essere eseguita misurando la capacità di un condensatore tra le cui armature viene introdotto il composto in esame. Se supponiamo di porre tra le armature una sostanza le cui molecole siano di tipo polare, queste si orienteranno opportunamente rispetto alle armature. Ciò ha l'effetto di neutralizzare, almeno parzialmente, la carica elettrica presente su di esse. Il rapporto tra la capacità di un condensatore tra le cui armature sia posta una certa sostanza e la capacità dello stesso condensatore nel vuoto, dicesi *costante dielettrica* del mezzo interposto. Opportune formule permettono successivamente di calcolare il valore del momento dipolare, nota la costante dielettrica.



Osserviamo a questo punto che sarebbe estremamente utile disporre di un semplice criterio che ci permettesse di poter prevedere a priori, quindi senza l'esecuzione di misure sperimentali, il tipo di legame (covalente puro, covalente polare o ionico) esistente tra gli atomi di un qualsiasi composto chimico.

Da quanto detto in precedenza, la differenza di queste situazioni di legame è connessa alla posizione media della coppia elettronica di legame rispetto ai due nuclei, e quindi deve essere collegata ad una diversa tendenza dei due atomi ad attrarre coppie di elettroni. Questa tendenza viene indicata col termine di **elettronegatività**. Pertanto possiamo affermare che, data una specie AB, il legame tra gli atomi sarà:

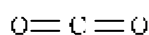
- covalente puro, se A e B hanno la stessa elettronegatività (è questo certamente il caso di atomi uguali);
- ionico, se A e B hanno elettronegatività completamente diverse;
- covalente polare, in tutti gli altri casi, e la coppia elettronica di legame sarà più spostata verso l'atomo più elettronegativo.

Quindi la conoscenza dei valori della elettronegatività degli atomi è utile perché permette di prevedere se un certo legame chimico si polare o meno e quindi, nel caso di una molecola biatomica, se questa si doterà di momento dipolare, che una grandezza determinabile sperimentalmente. Notiamo però che la correlazione legame polare → molecola polare è valida solo per le specie biatomiche.

Nel caso di molecole poliatomiche, il problema diventa più complesso, in quanto può verificarsi il caso di avere molecole apolari, cioè con un momento dipolare nullo e purtuttavia i singoli legami sono di per se stessi di tipo polare. Quando succede un fenomeno del genere la spiegazione deve ricercarsi nella geometria della molecola.

Ad esempio:

- la molecola di CO_2 (anidride carbonica), in cui due atomi di ossigeno sono legati ad un atomo di carbonio. Poiché l'ossigeno attrae elettroni più fortemente del carbonio, ciascun legame C-O è polare, ma, essendo la molecola lineare, l'effetto di un dipolo è annullato dall'altro. Ponendo CO_2 in un campo elettrico, essa non ha alcuna tendenza ad orientarsi, e infatti CO_2 ha una bassa costante dielettrica.



- la molecola di H_2O (acqua) è una molecola triatomica in cui due atomi di idrogeno sono legati al medesimo atomo di ossigeno. I tre atomi si possono disporre, o in linea retta, o in modo da formare un certo angolo. Il fatto che l'acqua abbia una costante dielettrica alta indica che quest'ultima struttura è preferita. Infatti, in generale le sostanze polari hanno un'elevata costante dielettrica.



La struttura di sinistra, infatti, darebbe origine ad una molecola non polare, poiché, essendo i due dipoli allineati, il momento dipolare risultante sarebbe nullo; la struttura di destra, invece, permette l'orientazione delle due estremità opposte verso il polo negativo. Nella molecola di H_2O i momenti dipolari dei due legami non si annullano, ma, in accordo con la struttura ad angolo, danno un momento risultante.

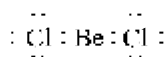
3.10 GEOMETRIA MOLECOLARE: LA TEORIA DELLA REPULSIONE DEI DOPPIETTI DI ELETTRONI DI VALENZA.

Le forme delle molecole sono molto importanti, perché la maggior parte delle loro proprietà chimiche e fisiche dipendono dagli arrangiamenti tridimensionali dei loro atomi. Le migliori spiegazioni teoriche per le forme molecolari sono basate sulla meccanica quantistica e sulla rappresentazione degli orbitali elettronici.

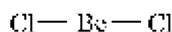
Esiste tuttavia una teoria molto semplice che permette di prevedere le forme delle molecole degli elementi rappresentativi. È chiamata **teoria della repulsione delle coppie di elettroni nei livelli di valenza** (abbreviato, **teoria VSEPR**). Il principio della teoria è molto semplice: *le coppie di elettroni dei livelli di valenza stanno il più lontano possibile fra loro, così da determinare il minimo di repulsione*.

Ad esempio:

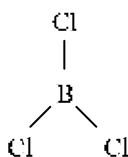
- Si consideri la molecola BeCl_2 , per essa vi sono due coppie di elettroni intorno all'atomo di berillio



La domanda è: come possono sistemarsi il più lontano possibile? La risposta, naturalmente, è che il minimo di repulsione si avrà quando le coppie di elettroni si trovano opposte rispetto al nucleo. In relazione agli elettroni che sono impegnati nei legami Be-Cl, gli atomi di Cl devono essere posti dove questi sono presenti, fornendo come risultato la previsione che la molecola BeCl_2 dovrà essere lineare:



- Si consideri la molecola BCl_3 , qui l'atomo centrale (quello di boro) possiede tre coppie di elettroni, le quali risulteranno il più lontano possibile se sistemate sui vertici di un triangolo con l'atomo di B al centro. Quando il cloro viene legato, la molecola risultante è triangolare:

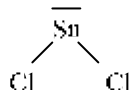


In realtà, diciamo che la forma è **triangolare piana**, poiché i quattro atomi giacciono sullo stesso piano.

Alcune molecole possono avere l'atomo centrale con una o più coppie di elettroni che non sono condivise con altri atomi. Dato che queste coppie di elettroni non condivise (dette anche **coppie isolate**) si trovano nel livello di valenza, determinano la geometria della molecola.

Ad esempio:

- Si consideri la molecola SnCl_2 , intorno all'atomo di stagno vi sono tre coppie di elettroni; due nei legami più una coppia isolata. Come per BCl_3 , la repulsione reciproca delle tre coppie le pone agli angoli di un triangolo, tuttavia quando i due atomi di Cl si legano, la forma molecolare non è triangolare, ma risulta **non lineare** o **ricurva**. Difatti la forma molecolare descrive la sistemazione degli atomi, non quella degli elettroni.



È da notare che quando vi sono tre coppie di elettroni intorno all'atomo centrale, sono possibili due diverse forme molecolari. Se tutte e tre le coppie sono impegnate in legami, come per BCl_3 , si forma una molecola triangolare planare. Se una delle coppie di elettroni è una coppia isolata, come per SnCl_2 , la sistemazione degli atomi nella molecola è definita come non lineare. Tutte e due le forme previste, comunque, derivano dalla prima informazione della sistemazione triangolare delle coppie di elettroni intorno all'atomo centrale, alla quale poi è stato aggiunto il numero necessario di atomi.

I tipi comuni di molecole o ioni possiedono quattro coppie di elettroni (un otetto) nel livello di valenza dell'atomo centrale. Quando sono impiegate queste coppie elettroniche per formare quattro legami, come nel metano (CH_4), la molecola risultante è **tetraedrica**. Tuttavia, esistono molti casi dove alcune delle coppie rimangono libere, come ad esempio in NH_3 o in H_2O .

Quando attorno all'atomo centrale sono presenti cinque coppie di elettroni, esse risultano orientate verso gli angoli di una **doppia piramide trigonale**, come nel caso della molecola PCl_5 . In una doppia piramide trigonale le coppie libere devono essere sistemate sempre nel piano triangolare che passa dal centro.

Infine, esistono molecole o ioni con sei coppie di elettroni intorno all'atomo centrale. Quando tutti questi elettroni sono impegnati nei legami, la molecola risultante è **ottaedrica**; quando è presente una coppia libera, la molecola o ione ha la forma di una piramide a base quadrata, e quando le coppie libere sono due la forma è quella di una struttura planare quadrata.

Riepilogando:

<u>Numero di coppie elettroniche</u>	<u>Disposizione</u>
2	lineare
3	planare, secondo i vertici di un triangolo equilatero
4	tetraedrica
5	bipiramide trigonale
6	ottaedrica

Quando vi sono doppi o tripli legami, il discorso è lo stesso. In un doppio legame, ambedue le coppie di elettroni devono stare fra i due atomi; non possono essere sistemate diversamente nel livello di valenza. Analogo discorso va fatto per le tre coppie di elettroni presenti nel triplo legame. Per poter prevedere la geometria molecolare, quindi, *possiamo trattare il doppio e il triplo legame come il legame semplice*.

3.11 GEOMETRIA MOLECOLARE: IBRIDIZZAZIONE.

L'approccio finora usato ha funzionato bene su alcune molecole semplici; le loro forme si spiegano molto soddisfacentemente con la sovrapposizione di orbitali atomici semplici. Tuttavia, non è difficile trovare molecole con forme e angoli di legame che sono in disaccordo con quanto previsto dalla teoria.

Ad esempio la molecola del metano CH_4 , secondo la previsione (corretta) della teoria VSEPR, ha forma tetraedrica: il carbonio occupa il centro e gli atomi di idrogeno i vertici di un tetraedro (piramide le cui quattro facce sono triangoli equilateri). Gli angoli di legame, però sono di $109,5^\circ$, mentre nessuno degli orbitali atomici del carbonio è orientato, rispetto agli altri, secondo questo angolo, ed inoltre vi sono quattro legami equivalenti C-H mentre vi sono solo tre orbitali p, per cui è necessario usare anche il quarto orbitale 2s del carbonio.

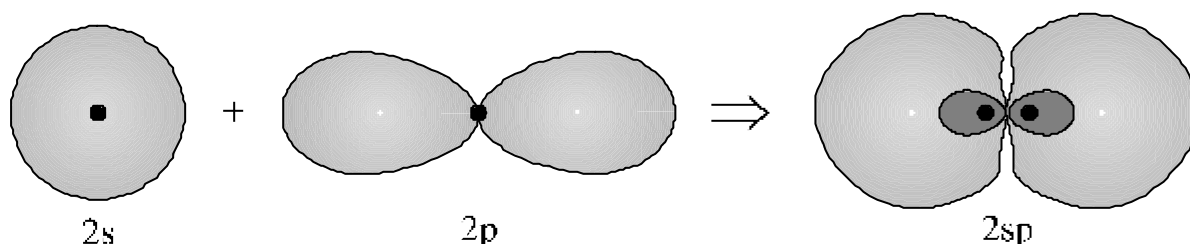
Per comprendere il perché di tali incongruenze occorre osservare che il legame covalente fra due atomi è stato descritto come derivante dalla messa in comune di due elettroni, ciascuno fornito da un atomo. Questa coppia di elettroni si muove in una regione di spazio, comprendente i due nuclei, detta orbitale di valenza che può essere visualizzata come risultante dalla sovrapposizione delle due regioni di spazio in cui si muovevano i due elettroni nei due atomi, all'atto della formazione del legame. Tuttavia la forma di queste regioni non è necessariamente identica a quella degli orbitali atomici occupati da questi elettroni negli atomi isolati, in quanto il concetto di orbitali elettronici indipendenti è semplicistico. Ciò del resto è comprensibile considerando che quando due (o più) atomi si avvicinano per legarsi tra di loro, essi provocano reciprocamente una variazione nella distribuzione della densità elettronica, almeno per quanto riguarda gli elettroni del guscio più esterno. In altre parole, anche se è corretto parlare di orbitali 2s e 2p indipendenti in un atomo di idrogeno, dove vi è un solo elettrone di cui tener conto, questo non è più possibile quando ambedue i tipi di elettroni siano presenti contemporaneamente. Il fatto è che la presenza dell'elettrone 2s perturba il moto dell'elettrone 2p e viceversa. In particolare, la presenza di un elettrone 2s fa sì che l'elettrone 2p assuma un certo carattere s, cioè l'orbitale 2p diventa più simmetrico sfericamente e meno allungato. Analogamente la presenza di un elettrone 2p fa sì che l'elettrone 2s assuma un certo carattere p, cioè l'orbitale 2s diventa meno simmetrico sfericamente e più allungato. Il risultato netto è che i due orbitali idrogenoidi 2s e 2p vengono ora rimpiazzati da due nuovi orbitali che contengono le caratteristiche combinate degli orbitali originali.

Lo studio della meccanica ondulatoria permette di prevedere teoricamente che quando due atomi formano legami, i loro orbitali semplici s, p e d, spesso si *mescolano* formando nuovi orbitali, chiamati **orbitali ibridi**: *un orbitale ibrido è il risultato di una combinazione matematica (somma algebrica) delle funzioni che descrivono due o più orbitali atomici.*

Come regola generale *il numero degli orbitali ibridi risultanti da un processo di ibridazione è uguale al numero di orbitali che vengono mescolati assieme.*

Orbitali ibridi sp

Dal mescolamento di un orbitale s con uno p si ottiene un solo tipo di orbitale atomico ibrido. Questo comprende due nuovi orbitali, detti **orbitali ibridi sp** (il termine sp si usa per indicare i tipi di orbitali da cui l'ibrido è stato formato). Uno è ottenuto dalla somma delle funzioni che rappresentano gli orbitali s e p, l'altro dalla loro differenza. Le loro forme e le proprietà bidirezionali sono illustrate nella figura seguente:



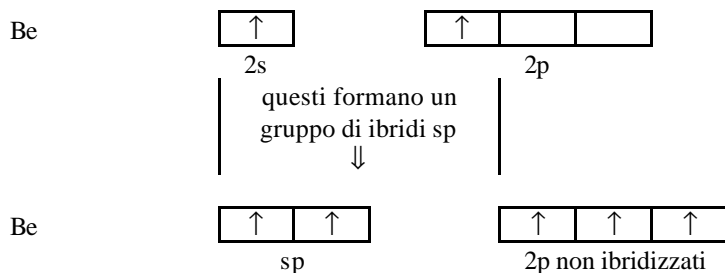
Si osserva che ciascuno degli orbitali ibridi ha la stessa forma: è formato da un grande lobo e da un altro molto più piccolo. Il lobo grande si estende lontano dal nucleo, più degli orbitali s e p da cui l'orbitale ha avuto origine. Ciò permette ad un orbitale ibrido di dare sovrapposizioni maggiori con un orbitale di un altro atomo, quando si forma un legame. In generale, più grande è la sovrapposizione di due orbitali, tanto più forte è il legame. Quindi gli orbitali ibridi

consentono agli atomi di formare legami più forti e più stabili di quanto non possa essere fatto dagli orbitali atomici semplici. Un altro punto da notare è che i lobi grandi dei due orbitali ibridi sp sono orientati da parti opposte, esattamente di 180° . Se si formano legami dove è interessata la sovrapposizione di questi ibridi di un dato atomo con orbitali di altri, gli altri atomi occuperanno posizioni opposte rispetto a questo atomo centrale.

Ad esempio si consideri la molecola di idruro di berillio BeH_2 (esistente come tale solo allo stato gassoso), in cui il berillio si comporta da bivalente:



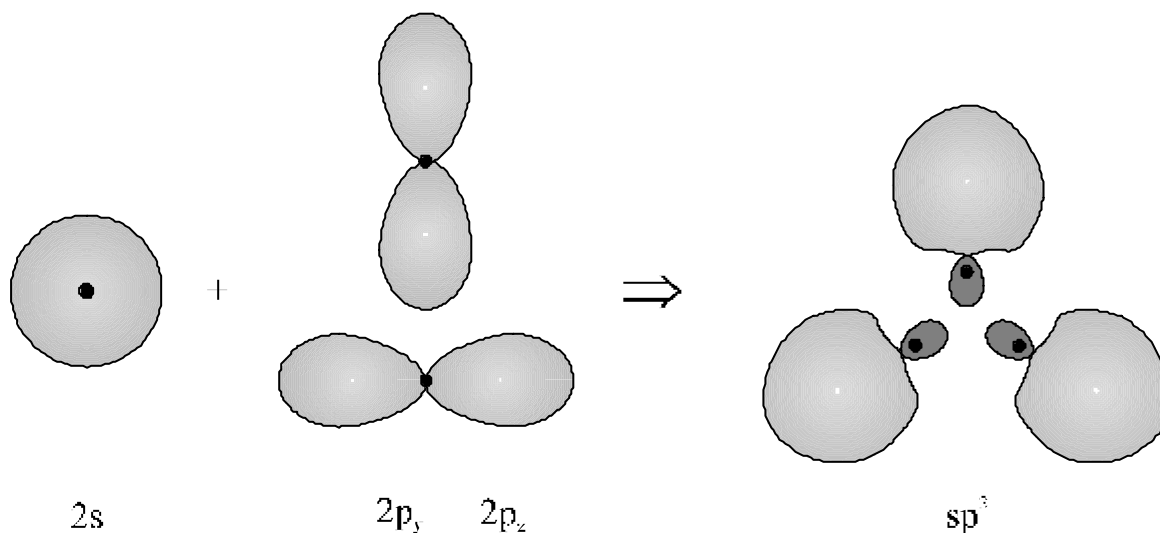
L'orbitale $2s$ è pieno e i tre orbitali $2p$ sono vuoti. Perché si formino dei legami fra il berillio e i due atomi di idrogeno, il berillio dovrà avere due orbitali contenenti ciascuno un solo elettrone, cioè i suoi due elettroni di valenza devono spaiarsi e gli orbitali s e p semipieni che ne risultano si ibridizzano:



Adesso gli orbitali $1s$ dell'atomo dell'idrogeno possono sovrapporsi con gli orbitali sp del berillio e, poiché questi ultimi sono identici nella forma, i due legami Be-H che risultano sono identici ed orientati verso direzioni opposte (diciamo che sono *legami equivalenti*); la molecola che ne risulta è lineare.

Orbitali ibridi sp^2 .

Dal mescolamento di un orbitale s con due p si formano tre orbitali ibridi con una forma simile a quella degli orbitali sp . Questi sono chiamati **orbitali ibridi sp^2** , dove 2 indica il numero degli orbitali p che partecipano alla formazione dell'ibrido.



Tutti e tre i lobi grandi, che hanno la stessa forma, giacciono in un piano e sono orientati verso i vertici di un triangolo e quindi formano tra loro angoli di 120° .

Il carbonio usa gli stessi tipi di orbitali in tutti i suoi composti quando è legato con altri quattro atomi per mezzo di legami singoli. Questo fa sì che l'orientamento tetraedrico degli atomi intorno al carbonio sia una caratteristica strutturale fondamentale di composti organici, e i chimici organici pensano in termini di *carbonio tetraedrico*.

I tre tipi di ibridazione descritti sono quelli che in genere vengono più frequentemente incontrati. Ne esistono altri, più complessi, in cui intervengono gli orbitali di tipo d. Accenniamo soltanto all'esistenza di un ibrido di tipo sp^3d , che porta ad una geometria molecolare a forma di bipiramide a base triangolare (es. PF_5), ed un ibrido di tipo sp^3d^2 , che conduce ad una geometria ottaedrica (es. SF_6).

3.12 ORBITALI MOLECOLARI: CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI.

Il metodo del legame di valenza riesce a descrivere il tipo di legame di un gran numero di molecole in maniera veramente molto semplice. In questa teoria si presuppone che l'orbitale di un elettrone, caratteristico di un atomo isolato, non subisca alcuna modificazione per la presenza di un secondo centro capace di esercitare delle forze di attrazione. È chiaro che un presupposto di tale genere risulta inesatto.

La **teoria degli orbitali molecolari**, invece, *affronta il problema della formazione di un legame immaginando che i due nuclei si trovino alla distanza che essi occuperanno nella molecola e che gli elettroni si distribuiscano nel campo elettrico dovuto ai due nuclei ed agli elettroni della molecola*.

Quindi tale metodo cerca di rappresentare le molecole allo stesso modo con cui sono stati trattati gli atomi e cioè si cerca di individuare delle funzioni d'onda Ψ che descrivano gli elettroni nelle molecole, come le funzioni d'onda ψ li descrivevano negli atomi.

Ad esempio, nel descrivere la molecola F_2 si sono presi in esame soltanto i due elettroni spaiati dei due atomi di fluoro e si è detto che essi si accoppiano formando un doppietto elettronico che risiede per la maggior parte del tempo nella regione di spazio tra i due nuclei. Così facendo abbiamo completamente ignorato tutti gli altri elettroni, ammettendo implicitamente che la loro distribuzione e la loro energia non vengano sostanzialmente modificate rispetto alla situazione iniziale, cioè quella che si realizza nell'atomo isolato. In effetti anche i livelli energetici di tali elettroni risentono in un certo modo della formazione della molecola.

Ebbene la teoria degli orbitali molecolari cerca di ovviare a tale lacuna. Data una molecola, gli elettroni in essa presenti non sono più descritti tramite gli orbitali s, p, d ..., utilizzati per gli atomi e localizzati sugli atomi, ma con un nuovo sistema di orbitali detti orbitali molecolari, che interessano e si estendono su tutta la molecola. È come se alla formazione del legame interatomico venissero a partecipare non soltanto i due elettroni spaiati che si accoppiano, ma tutti gli elettroni presenti.

Vediamo quali sono i principi su cui si basa la teoria degli orbitali molecolari.

- 1) Ogni elettrone in una molecola è descritto da una funzione d'onda Ψ , detta orbitale molecolare.
- 2) Ad ogni funzione d'onda Ψ corrispondono certi numeri quantici collegati alla forma e all'energia dell'orbitale.
- 3) Data una molecola, e determinate per essa le diverse funzioni d'onda e cioè la successione degli orbitali molecolari, il riempimento di questi da parte degli elettroni avviene seguendo le stesse regole già enunciate per il riempimento degli orbitali atomici:
 - un orbitale molecolare non può contenere più di due elettroni;
 - l'orbitale molecolare a minore contenuto energetico viene riempito per primo;
 - se vi è più di un orbitale molecolare con la stessa energia, gli elettroni si dispongono uno per orbitale e quindi hanno spin non accoppiati e lo spin totale è massimo.

Così, come nel caso degli atomi e delle loro funzioni d'onda elettroniche, anche in questo caso la funzione $\Psi^2 d\tau$ misura la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume $d\tau$.

Per gli atomi le funzioni orbitali possono essere ricavate risolvendo, in modo esatto o approssimato, una equazione matematica (equazione d'onda di Schrödinger) applicata al sistema in esame. Le funzioni d'onda Ψ , orbitali molecolari, sono ottenibili sempre e solo con metodi approssimati. Un metodo molto usato è quello di considerare la funzione orbitale molecolare come risultante da una combinazione lineare delle funzioni d'onda che costituiscono gli orbitali atomici, per cui per una generica molecola A-B si pone:

$$\Psi_{A-B} = C_A \cdot \psi_A + C_B \cdot \psi_B$$

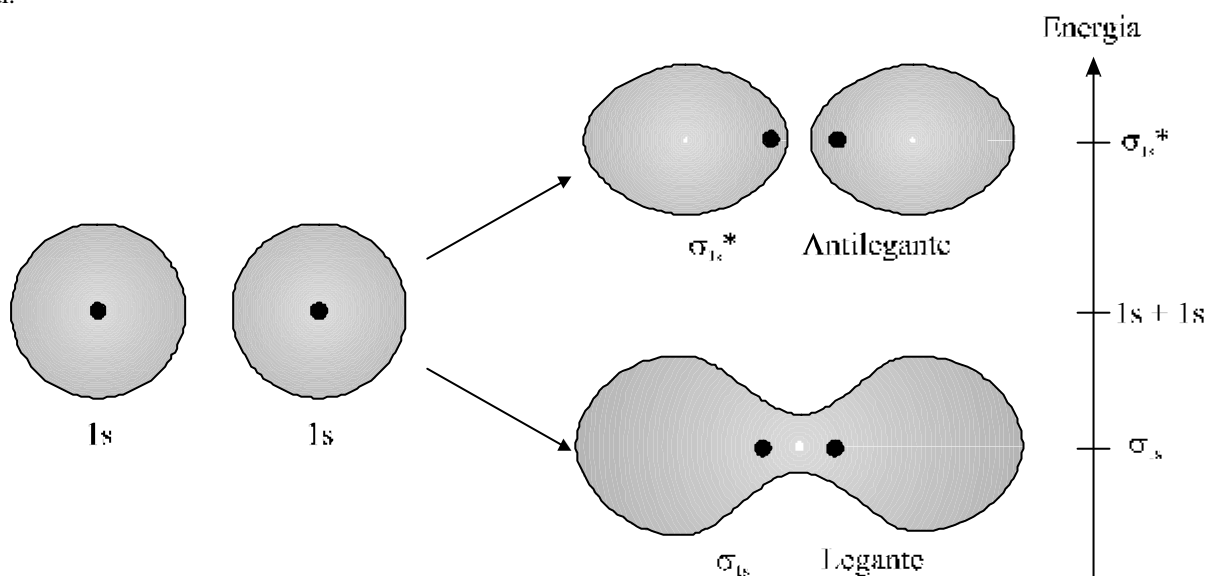
dove ψ_A e ψ_B sono due funzioni che descrivono orbitali atomici degli atomi A e B, e C_A e C_B sono due costanti che vengono determinate sulla base di condizioni a cui deve soddisfare la funzione Ψ_{A-B} . Tra queste, in particolare, possiamo ricordare la *condizione di normalizzazione* espressa matematicamente dalla relazione:

$$\int_V \Psi^2 d\tau = 1$$

Vediamo quali orbitali atomici possono essere utilizzati nella costruzione di un orbitale molecolare. Si seguono queste 3 regole:

- 1) I valori dell'energia corrispondenti a ψ_A e ψ_B devono essere paragonabili. Questo significa che, ad esempio, nella costruzione degli orbitali molecolari per la molecola HF, si potrà combinare la funzione d'onda ψ_{1s} dell'idrogeno con una funzione d'onda ψ_{2p} del fluoro, in quanto solo queste, essendo funzioni che descrivono elementi esterni, sono ad energia paragonabile.
- 2) Le nuvole elettroniche corrispondenti a ψ_A e ψ_B devono sovrapporsi il più possibile.
- 3) ψ_A e ψ_B devono avere la stessa simmetria rispetto all'asse A-B. Chiamando x l'asse A-B, si vede ad esempio, che si può combinare un p_x con un p_x , ma non un p_x con un p_y o un s con un p_y , in quanto dalla loro combinazione lineare si ottiene una funzione, il cui quadrato (la densità elettronica) non è simmetrico rispetto all'asse A-B.

Supponiamo di dover calcolare gli orbitali molecolari di H_2 . Gli orbitali molecolari degli elettroni vengono costruiti combinando gli orbitali 1s dei due atomi H. Questa combinazione può venire realizzata in due diversi modi:



L'orbitale molecolare inferiore risulta dalla semplice somma di due distribuzioni elettroniche 1s. Come si può vedere nella regione tra i due nuclei gli orbitali 1s si sovrappongono; si realizza un notevole aumento della probabilità di trovare l'elettrone, la qual cosa produce una forza di legame tra questi due nuclei. Questo tipo di orbitale è detto per tale motivo **orbitale legante**.

L'orbitale molecolare superiore rappresenta l'altro modo possibile di combinare i due orbitali 1s. Esso risulta dalla somma di due onde di fase opposta (ricordiamo la natura ondulatoria degli elettroni), che si annullano per interferenza quando esse si sovrappongono. Da questo modo di combinare gli orbitali si ottiene un orbitale molecolare in cui la probabilità di trovare un elettrone è minima proprio nella regione tra i due nuclei; di conseguenza i due nuclei positivi non sono sufficientemente schermati e pertanto tra loro si esercita una notevole forza di repulsione che tende ad allontanarli. Per tale motivo questo tipo di orbitale viene detto **orbitale antilegante**. Gli orbitali antileganti vengono generalmente contrassegnati da un asterisco.

Con la lettera σ si indica un orbitale molecolare in cui la densità elettronica è simmetrica rispetto alla congiungente i due nuclei. L'indice 1s in σ_{1s} e σ_{1s}^* sta ad indicare da quali orbitali atomici è stato formato l'orbitale molecolare.

L'orbitale molecolare σ_{1s} , nel quale la densità di probabilità elettronica è elevata nella regione tra i nuclei, ha energia inferiore sia a quella dell'orbitale molecolare σ_{1s}^* che dei due orbitali atomici isolati. Questa diminuzione di energia, dovuta al trasferimento di due elettroni da due orbitali 1s ad uno σ_{1s} corrisponde alla energia di legame della molecola H_2 .

Come regola generale si ha che *dalla combinazione di due orbitali atomici derivano due orbitali molecolari che sono rispettivamente ad energia maggiore e minore degli orbitali atomici utilizzati. Quello ad energia minore dicesi orbitale legante, quello ad energia maggiore orbitale antilegante.*

Consideriamo ora il caso della formazione della molecola di elio He_2 . Quando due atomi di elio vengono avvicinati, vi sono quattro elettroni da sistemare, due per ciascun atomo. Se la molecola He_2 esistesse, una coppia starebbe nell'orbitale σ_{1s} e la seconda nel σ_{1s}^* . Il legame dovuto ai due elettroni nel σ_{1s} verrebbe annullato dalla coppia di elettroni nel σ_{1s}^* (infatti in questo secondo caso si origina una forza repulsiva dovuta ai nuclei poco schermati). Generalmente la repulsione dovuta ad un elettrone in un orbitale antilegante supera l'attrazione dovuta ad un orbitale legante. In altri termini la differenza di energia tra gli orbitali atomici e l'orbitale σ_{1s}^* è in valore assoluto leggermente superiore alla differenza di energia tra gli orbitali atomici e l'orbitale σ_{1s} . La molecola He_2 è per questi motivi energeticamente non stabile rispetto a due atomi di elio.

Come regola generale si ha che *quando gli elettroni occupano soltanto l'orbitale legante si ha un guadagno di energia rispetto al sistema costituito dai due atomi isolati e quindi la molecola si forma; quando, invece, occupano anche l'orbitale antilegante la molecola non è stabile e non si forma.*

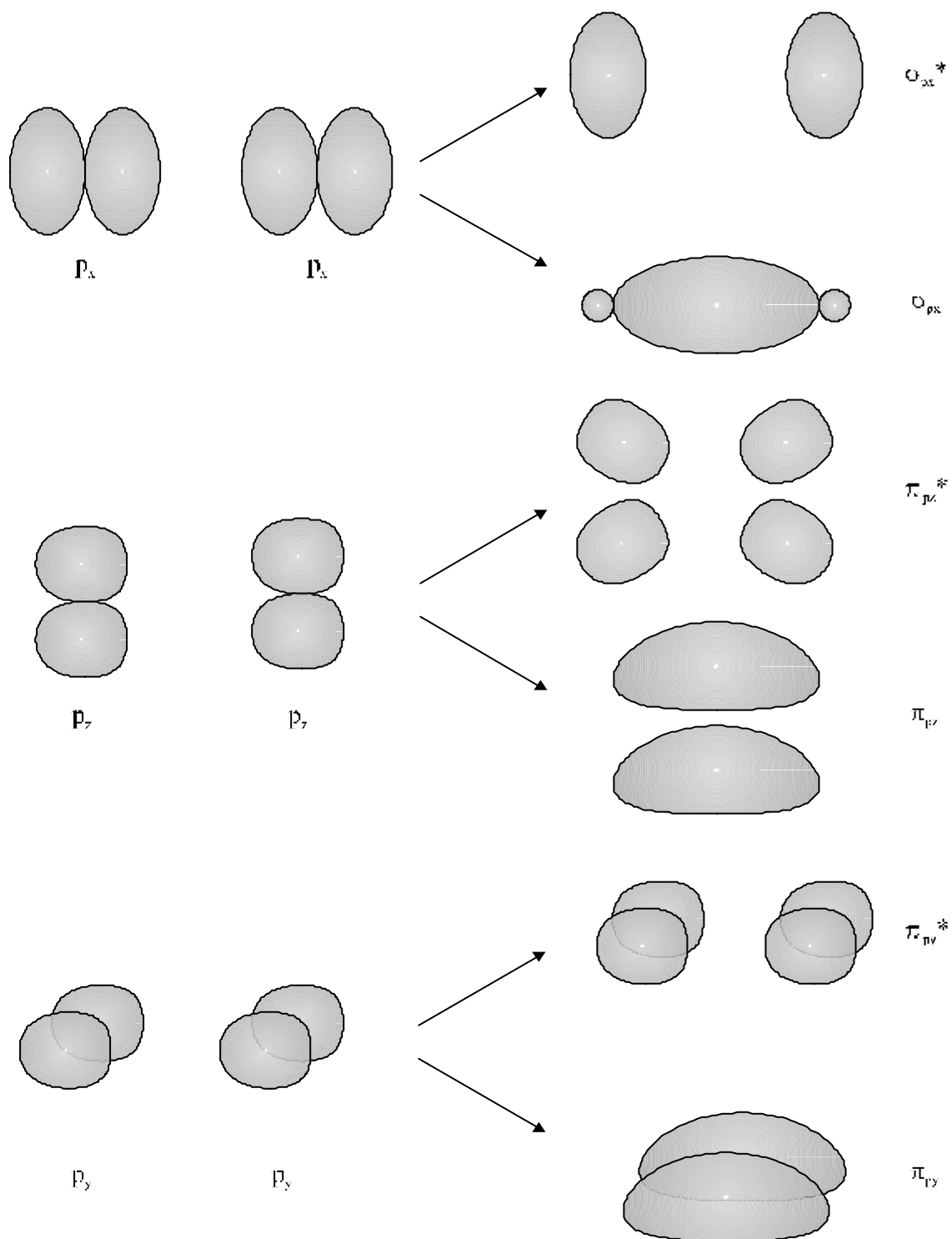
Quando due atomi di litio Li (stato fondamentale $1s^2 2s$) vengono avvicinati per formare una molecola, gli elettroni del guscio più interno ($1s^2$) si può ritenere che non subiscano alcuna modificazione apprezzabile e rimangano nei loro orbitali atomici originari, mentre l'elettrone più esterno dei due atomi deve trasferirsi in un orbitale molecolare. Come gli orbitali 1s, anche i 2s formano orbitali molecolari σ_{2s} e σ_{2s}^* . Questi due elettroni vanno nell'orbitale σ_{2s} che, essendo legante, provoca una diminuzione di energia e consente la formazione della molecola Li_2 .

L'elemento berillio Be ($Z=4$; $1s^2 2s^2$) potrebbe formare molecole Be_2 con una coppia di elettroni rispettivamente nei due orbitali molecolari σ_{2s} e σ_{2s}^* . Come nel caso di He_2 , l'effetto antilegante è un po' maggiore di quello legante, e pertanto non si forma una molecola stabile.

Per l'elemento boro B ($Z=5$; $1s^2 2s^2 2p$) e per i successivi, si devono prendere in considerazione gli orbitali p. Dai tre orbitali p (p_x , p_y e p_z) si ottengono due tipi di orbitali molecolari: orbitali σ simmetrici rispetto all'asse del legame ed orbitali π formati per sovrapposizione laterale. Alcuni di questi sono leganti, altri antileganti. La figura di pagina seguente, in cui abbiamo chiamato x l'asse che congiunge i due nuclei e y e z gli assi perpendicolari tra loro ed all'asse x, mostra come possano formarsi orbitali σ e π per combinazione dei vari orbitali p.

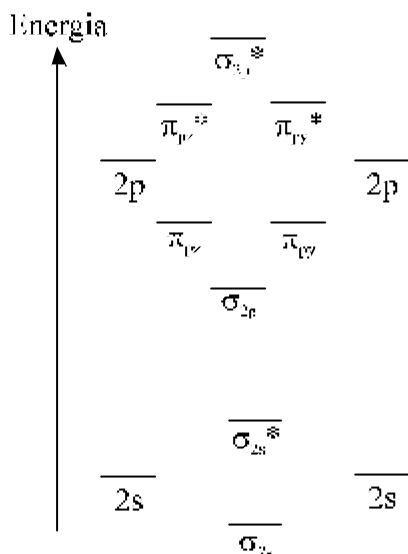
Si vede come:

- dalla combinazione di due orbitali p_x si ottengono due orbitali molecolari: σ_{px}^* antilegante e σ_{px} legante. Essi sono simmetrici rispetto alla retta passante per i due nuclei e per tale ragione sono ambedue σ ;
- dalla combinazione di due orbitali p_z si ottengono due orbitali molecolari: π_{pz}^* antilegante e π_{pz} legante. Essi non sono cilindricamente simmetrici rispetto alla linea di legame; l'orbitale legante π_{pz} assomiglia a due "salsicce" poste sopra e sotto la linea di legame; l'orbitale antilegante π_{pz}^* ha quattro lobi che si protendono dai due nuclei verso l'esterno;
- dalla combinazione di due orbitali p_y si ottengono due orbitali molecolari: π_{py}^* antilegante e π_{py} legante. Essi sono analoghi ai due immediatamente precedenti, ma ruotati di un angolo di 90° rispetto alla direzione dei primi, così che sono perpendicolari al piano del foglio. A parte ciò gli orbitali π_{py}^* e π_{pz}^* sono identici, così come lo sono i π_{py} e π_{pz} .



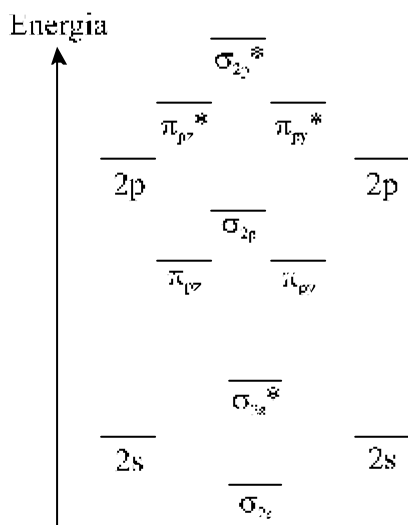
Riportiamo la posizione relativa di questi orbitali in un diagramma energetico.

La figura mostra il diagramma delle energie degli orbitali molecolari valevole per molecole biatomiche omonucleari come O_2 , F_2 , ed i loro ioni positivi e negativi. Gli orbitali di valenza di energia minima sono la coppia legante-antilegante $\sigma_{2s}-\sigma_{2s}^*$ prodotta dagli orbitali atomici 2s. Questi sono situati al minimo di energia a causa soprattutto del fatto che gli orbitali atomici 2s, dai quali essi traggono origine, giacciono molto al di sotto degli orbitali 2p degli atomi liberi. Gli orbitali 2s, specialmente nel fluoro, sono di energia così bassa da non sovrapporsi ed interagire notevolmente. Come risultato, per l'ossigeno ed il fluoro, l'orbitale σ_{2s} non è fortemente legante, né è fortemente antilegante l'orbitale σ_{2s}^* . Poiché gli orbitali atomici 2p hanno tutti la stessa energia, gli orbitali molecolari provenienti da essi hanno energie abbastanza simili. La sovrapposizione degli orbitali $2p_x$ lungo la linea internucleare è relativamente elevata e, di conseguenza, l'orbitale legante σ_{px} ha energia più bassa ed il suo corrispondente antilegante σ_{px}^* ha energia più elevata che non gli altri orbitali molecolari provenienti da orbitali atomici 2p. Gli orbitali leganti π_{pz} e π_{py} hanno tutti la stessa energia poiché esso sono equivalenti a parte la loro orientazione nello spazio. Essi sono situati un po' al di sotto, ed i loro corrispondenti antileganti π_{pz}^* e π_{py}^* un po' al di sopra dell'energia degli orbitali atomici da cui essi provengono.



Gli orbitali molecolari delle molecole biatomiche Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 , hanno un diagramma pochissimo differente.

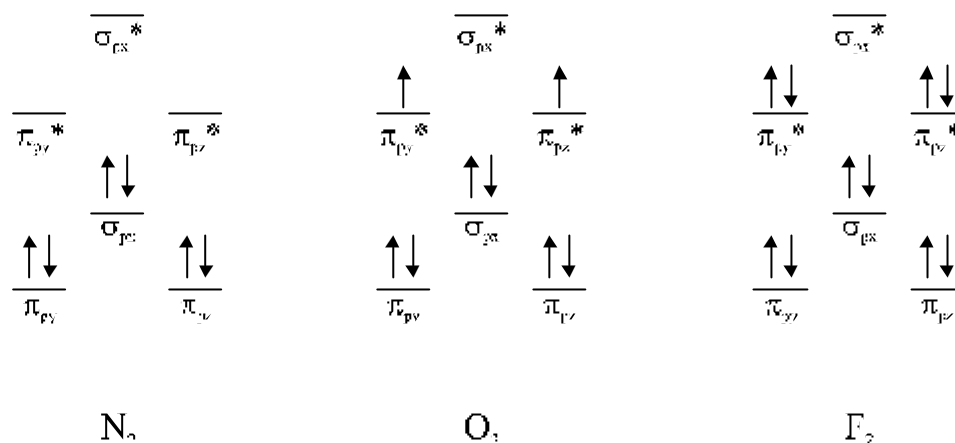
In queste molecole l'orbitale σ_{px} si trova ad un'energia un po' più elevata dei due orbitali leganti π . Questa caratteristica è una conseguenza della repulsione tra elettroni che occupano gli orbitali σ_{2s} e σ_{2s}^* e ogni elettrone dell'orbitale σ_{px} . Queste repulsioni ed il risultante aumento di energia dell'orbitale σ_{px} , si verificano poiché sia gli elettroni σ_{px} che σ_{2s} tendono ad occupare la stessa regione di spazio in queste molecole biatomiche più leggere.



Ritornando al boro B ($Z=5$; $1s^2 2s^2 2p$), due atomi di boro hanno due elettroni p che devono disporsi negli orbitali molecolari. Poiché i due orbitali a più basso contenuto di energia sono equivalenti, ognuno verrà occupato da un elettrone; ci si deve dunque attendere che la molecola B_2 sia stabile (poiché i due orbitali sono leganti) e *paramagnetica* (poiché vi sono due elettroni spaiati).

Nel caso di due atomi di carbonio C ($Z=6$; $1s^2 2s^2 2p^2$) si devono sistemare quattro elettroni p che completano i due orbitali inferiori. La molecola C_2 è diamagnetica e, poiché ha il doppio di elettroni negli orbitali leganti rispetto a B_2 , essa è più stabile rispetto agli atomi isolati di quanto lo sia la molecola B_2 .

Gli atomi di azoto N ($Z=7$; $1s^2 2s^2 2p^3$), ossigeno O ($Z=8$; $1s^2 2s^2 2p^4$) e fluoro F ($Z=9$; $1s^2 2s^2 2p^5$) hanno rispettivamente tre, quattro e cinque elettroni p. In N_2 ogni atomo di N fornisce tre elettroni, in totale sono quindi sei che vanno ad occupare i tre orbitali più in basso. Questa configurazione elettronica è in accordo con la maggiore stabilità di N_2 rispetto C_2 e con il diamagnetismo di N_2 . In O_2 vi sono due elettroni in più da sistemare, uno per ciascun atomo. Poiché tutti gli orbitali leganti sono completi, questi due elettroni devono essere sistemati negli orbitali antileganti. Tra questi π_{pz}^* e π_{py}^* , che hanno energia più bassa, sono equivalenti e perciò verranno occupati ciascuno da un elettrone. I due elettroni antileganti indeboliscono il legame. Come si può ritenere che in N_2 vi sia un triplo legame, così si può pensare che in O_2 vi sia un doppio legame. Infine la molecola F_2 risulta ancora più debole ed equivale ad un legame singolo. In effetti il legame F_2 è più debole di un legame singolo, probabilmente perché l'effetto di due coppie di elettroni antileganti supera quello di due coppie leganti.



In generale con il termine **ordine di legame** si intende *la differenza tra la metà degli elettroni leganti e la metà degli elettroni antileganti*.

Il metodo degli orbitali molecolari presenta grossi vantaggi rispetto al metodo del legame di valenza nella descrizione di molecole biatomiche. Per esempio dà ragione in modo soddisfacente sia del paramagnetismo di O_2 che della forza del suo legame, cosa che non riesce a fare la teoria del legame di valenza.

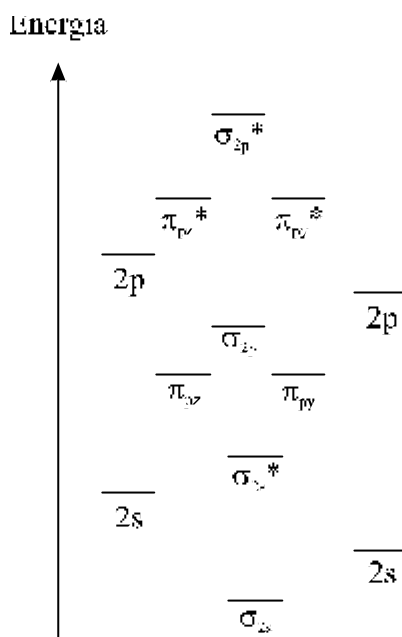
3.13 ORBITALI MOLECOLARI: CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI MOLECOLE BIATOMICHE ETERONUCLEARI.

Fino ad ora, formulando le approssimazioni CLOA (Combinazioni Lineari di Orbitali Atomici) per molecole biatomiche omonucleari, sono stati combinati tra loro orbitali atomici dello stesso tipo provenienti da ciascun atomo. Ciò è stato fatto poiché, per la simmetria di molecole omonucleari, è prevedibile che gli elettroni in un dato orbitale molecolare vengano ripartiti ugualmente tra i due centri nucleari identici.

Gli orbitali molecolari di molecole eteronucleari non possiedono questo carattere di simmetria. Però, se la molecola biatomica è costituita da atomi con numeri atomici piuttosto simili, come si verifica per CO, NO e CN, l'asimmetria non è notevole e la struttura elettronica può venire descritta in modo soddisfacente con gli stessi orbitali molecolari che sono stati usati per molecole biatomiche omonucleari. Di conseguenza, la molecola CO, che ha dieci elettroni di valenza, ha la configurazione degli elettroni di valenza $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2px})^2$, proprio come la molecola N_2 . La differenza qualitativa tra le due molecole è che a causa della maggiore carica sull'atomo di ossigeno, gli orbitali molecolari leganti stabiliscono una densità elettronica più elevata in vicinanza dell'atomo di ossigeno. Per gli orbitali antileganti si verifica l'opposto.

La formazione di altre coppie di orbitali molecolari leganti-antileganti per molecole biatomiche, i cui nuclei non differiscono notevolmente nel numero atomico, segue lo schema ora descritto: *gli orbitali leganti sono concentrati in maggior misura attorno al nucleo di numero atomico più elevato, e gli orbitali antileganti hanno densità maggiore vicino al nucleo di carica più bassa*.

Un diagramma dei livelli di energia degli orbitali è il seguente:



Quando la differenza nel numero atomico degli atomi che si combinano è elevata, gli orbitali molecolari si formano non per combinazione di orbitali atomici di pari simbolo, ma per combinazione di orbitali di energia comparabile.

La molecola HF fornisce un buon esempio; l'orbitale atomico 1s dell'idrogeno non si combina con l'orbitale 1s del fluoro per formare un orbitale molecolare perché gli elettroni 1s del fluoro sono fortemente legati. Lo stesso si verifica per gli elettroni 2s del fluoro. Poiché l'energia legante associata con l'orbitale 1s dell'idrogeno e gli orbitali 2p del fluoro sono simili sotto un certo aspetto, si verificano sovrapposizioni ed interazioni di H(1s) e F(2p_x) e si genera una coppia legante-antilegante di tipo σ di orbitali molecolari. Gli orbitali 2p_z e 2p_y del fluoro restano come orbitali atomici non leganti in HF. Poiché l'energia di ionizzazione di H è minore di quella di F, è da prevedere che la coppia di elettroni nell'orbitale legante σ di HF stazionerà molto più a lungo vicino al nucleo del fluoro. Di conseguenza HF dovrebbe essere una molecola polare, cosa che infatti si osserva.

3.14 INTERAZIONI MOLECOLARI: DALLE FORZE DI VAN DER WAALS AI LEGAMI IDROGENO.

Oltre ai succitati legami, tra le molecole possono esistere anche altri tipi di interazioni. Se difatti consideriamo composti costituiti da molecole discrete, come H₂O, I₂, etc..., occorre considerare, negli stati condensati, dei tipi di interazioni tra le varie molecole diverse da quelle finora descritte.

Attrazioni dipolo-dipolo.

Le molecole di tipo polare, come HCl, possiedono cariche parziali positive e negative da una parte e dall'altra. Esse tendono ad orientarsi in modo che la parte positiva di un dipolo sia vicina a quella negativa di un altro. L'energia termica, tuttavia, determina un certo movimento delle molecole, tanto da non avere un allineamento perfetto. D'altra parte, esiste sempre un'effettiva attrazione fra le molecole polari; queste forze attrattive sono chiamate **attrazioni dipolo-dipolo** che, generalmente, hanno una forza pari a circa l'1% di quella del legame covalente.

Forze di London.

Abbiamo visto come non tutte le molecole che possiedono legami polari sono polari. In alcuni casi, i singoli legami polari si annullano reciprocamente e la molecola, globalmente, risulta non polare. Questo avviene quando la molecola è simmetrica. Poiché questi composti sono non polari, le loro molecole non esercitano attrazioni dipolo-dipolo. A dispetto di questo, fra le loro molecole esistono forze attrattive, come viene evidenziato dal fatto che possono essere condensate: devono esistere delle attrazioni affinché le molecole possano rimanere le une vicine alle altre negli stati solido e liquido (stati condensati). Questo fatto è facilmente comprensibile per le molecole polari, in quanto esercitano una reciproca attrazione. Tuttavia, non è facilmente intuibile, a un primo sguardo, come molecole non polari possano attrarsi reciprocamente: come in realtà fanno. Anche gli atomi di un gas nobile sono condensati per formare un liquido; deve quindi esistere un'attrazione tra essi, capace di tenerli insieme allo stato liquido. Queste attrazioni, comunque, sono molto più deboli di quelle dipolo-dipolo.

Nel 1930, Fritz London, un fisico tedesco, diede una spiegazione abbastanza semplice per giustificare le attrazioni fra particelle non polari, basandosi sul fatto che in ogni atomo, o molecola, gli elettroni non rimangono fermi ma si muovono continuamente. Esaminando il movimento degli elettroni in due sistemi vicini, si può notare che il movimento degli elettroni di un sistema influenza quello degli elettroni dell'altro. Data la loro reciproca repulsione, gli elettroni appartenenti ai due sistemi tendono a stare il più lontano possibile; quando l'elettrone di un sistema muovendosi, risulta più vicino a quello dell'altro sistema, questo elettrone si muove in modo da creare una certa distanza. In un dato istante, la densità elettronica di uno dei sistemi può risultare asimmetrica: il movimento degli elettroni fa sì che il sistema diventi un *dipolo istantaneo*. Dato che il movimento degli elettroni in un sistema influenza gli elettroni del sistema vicino, la formazione di un dipolo istantaneo in uno, determina un altro dipolo nell'altro. Questo viene chiamato *dipolo indotto*. Il costante movimento degli elettroni fa svanire il dipolo nell'istante successivo, forse per formarsi una frazione di secondo dopo nella direzione opposta, provocando un'altra attrazione momentanea. Così i dipoli piccoli e di vita breve causano momentanei agganci fra le particelle in base alle forze attrattive esistenti fra esse. Queste deboli *forze dipolo istantaneo - dipolo indotto* sono chiamate **forze di London** o anche **forze di van der Waals**.

Le intensità delle forze di London dipendono da molteplici fattori. Uno di questi è la forma della nube elettronica della particella. In generale quando la nube elettronica è grande, gli elettroni più esterni non sono trattenuti molto fortemente dal nucleo (o nuclei, se la particella è una molecola). Questo fa sì che la nube elettronica si deformi abbastanza facilmente, che è esattamente la condizione che favorisce maggiormente la formazione di un dipolo istantaneo e la creazione di un dipolo indotto.

Un secondo fattore che influenza le forze di London è il numero di atomi presenti in una molecola. Per molecole contenenti gli stessi elementi, le forze di London aumentano in funzione del numero degli atomi.

Legami idrogeno.

Quando un atomo di idrogeno è legato covalentemente a un atomo piccolo, altamente elettronegativo, come il fluoro, l'ossigeno o l'azoto, si osservano spesso inusuali forti attrazioni dipolo-dipolo.

Esistono due ragioni per questo.

1. Data la grande differenza di elettronegatività, i legami sono molto polari. La parte terminale di questi dipoli porta una quantità di carica abbastanza alta.
2. Data la piccola dimensione degli atomi interessati, la carica all'estremo del dipolo risulta notevolmente concentrata. Questo provoca un grande effetto per quanto riguarda l'attrazione della carica opposta di un dipolo vicino.

Questi due fattori si sommano provocando attrazioni, chiamate **legami idrogeno**, che risultano circa cinque volte più forti delle normali attrazioni dipolo-dipolo. La forza dei legami idrogeno fa sì che alcune molecole presentino proprietà insolite. Ad esempio esso determina la bassa volatilità dell'acqua: favorendo l'associazione delle molecole H_2O , la fusione e/o la vaporizzazione dell'acqua richiede un supplemento di energia per rompere questi legami idrogeno.

Capitolo 4

TERMODINAMICA CHIMICA

4.1 SISTEMI, STATI E FUNZIONI DI STATO.

Nell'eseguire un'esperienza si sceglie *la parte dell'universo che interessa* e si cerca di isolarla da qualunque perturbazione non controllata. Tale oggetto, di cui si vogliono studiare le proprietà, è chiamato **sistema**.

Tutte le altre parti dell'universo, le cui proprietà non siano di immediato interesse, sono chiamate **ambiente esterno**.

L'insieme delle proprietà che caratterizzano un sistema, ne definiscono lo **stato**.

Se le proprietà che definiscono lo stato di un sistema non tendono a cambiare nel tempo finché il sistema sia isolato, cioè non subisca l'azione di fattori esterni, si dice che esso si trova in uno **stato di equilibrio**.

La **termodinamica** si occupa degli stati di equilibrio dei sistemi e consente di stabilire con le sue leggi le condizioni di equilibrio, e quindi di prevedere le trasformazioni che debbono avvenire in un sistema perché tali condizioni vengano raggiunte, indipendentemente dalla velocità con cui il sistema si evolve verso le condizioni di equilibrio. Quindi il ragionamento termodinamico può essere usato per stabilire, in linea di principio, se si può passare da uno stato particolare dei reagenti a qualche stato particolare dei prodotti di reazione, ma esso non stabilisce se tale cambiamento può verificarsi in un tempo finito. Al contrario la *cinetica* studia le velocità con cui avvengono le trasformazioni.

La descrizione dei sistemi termodinamici è fatta riportando i valori di certe entità chiamate *funzioni di stato*:

Una **funzione di stato** è una proprietà di un sistema che ha per ogni stato un certo valore definito e che è indipendente dal modo in cui lo stato viene raggiunto.

In altre parole ciascuna funzione di stato deve assumere un unico determinato valore per ogni particolare stato, essendo impossibile, in base alle definizioni date, realizzare lo stesso stato in modi diversi che corrispondano a proprietà differenti e, quindi, a differenti valori delle funzioni di stato.

Pressione, temperatura e volume molare sono, per esempio, funzioni di stato ed assumono determinati valori per ogni stato: è infatti impossibile pensare di poter cambiare il valori di una di queste funzioni senza alterare le proprietà del sistema, e quindi il suo stato.

Alcune funzioni di stato, come temperatura e pressione, sono **grandezze intensive**, *indipendenti, cioè, dalla quantità di materia che costituisce il sistema*; altre, come volume, energia interna, etc..., sono **grandezze estensive**, che *dipendono cioè anche dalla estensione del sistema*. Per queste ultime grandezze è spesso utile fare riferimento ad una quantità ben determinata del sistema in esame, per esempio una mole, in modo da renderci indipendenti dalla estensione totale del sistema.

Le funzioni di stato hanno due importantissime proprietà:

1. Assegnando dei valori ad alcune funzioni di stato (di solito due o tre) si stabiliscono automaticamente i valori di tutte le altre, cioè le funzioni di stato di un sistema non sono tutte indipendenti, ma esistono tra di esse relazioni dette *equazioni di stato*.
2. Se si muta lo stato di un sistema, le variazioni delle funzioni di stato dipendono soltanto dagli stati iniziale e finale del sistema, e non dal modo in cui tale cambiamento si compie.

Pertanto le funzioni di stato sono importanti in termodinamica poiché essa tratta soltanto degli stati di equilibrio, e non di come si verifica una variazione di stato.

4.2 I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA.

Ad ogni sistema termodinamico in un determinato stato corrisponde un contenuto di **energia interna E**, che è una funzione di stato. L'energia interna di un sistema risulta costituita dalle energie cinetiche delle sue molecole, dall'energia potenziale dipendente dalle forze intermolecolari e dalle energie cinetiche e potenziali degli elettroni e dei nuclei intramolecolari.

Per un insieme di particelle E è la somma dell'energia cinetica E_c e dell'energia potenziale E_p di tali particelle.

L'energia cinetica è dovuta al movimento delle particelle che può essere traslazionale e/o rotazionale e/o vibrazionale. Essa è proporzionale alla temperatura assoluta T

L'energia potenziale è dovuta alle interazioni attrattive e repulsive fra le cariche presenti nelle particelle. Essa è funzione della distanza.

Esistono due modi in cui un sistema può subire variazioni di energia interna:

1. nell'assorbire o cedere calore;
2. nel compiere lavoro o nell'essere sottoposto a lavoro.

Il primo principio della termodinamica

L'energia dell'universo è costante e non subisce variazioni in seguito a trasformazioni fisiche o chimiche di sistemi.

Tale principio non è altro che la legge della conservazione dell'energia e può essere espresso matematicamente mediante la seguente equazione:

$$\Delta E = q - L$$

dove ΔE rappresenta la variazione di energia interna del sistema in esame, q è il calore assorbito dal sistema, e quindi contribuisce a farne aumentare l'energia interna E, e L rappresenta il lavoro compiuto dal sistema, e quindi contribuisce a far diminuire E.

E è una funzione di stato, mentre q ed L non lo sono: la variazione dell'energia interna E di un sistema tra due stati è dunque univocamente determinata dai due stati, ma essa può essere ripartita in modo diverso tra q e -L, secondo il modo in cui la trasformazione viene fatta avvenire. Pertanto l'equazione scritta rappresenta effettivamente il principio della conservazione dell'energia, perché se un sistema assorbe una quantità di calore q, e la sua energia interna aumenta di $\Delta E < q$, essa ci dice che la differenza di energia $q - \Delta E$ non viene distrutta, ma trasformata nel lavoro $L = q - \Delta E$.

Ovviamente q può essere anche negativo, nel quale caso il sistema cede calore all'ambiente esterno, mentre L è negativo quando il sistema viene sottoposto a lavoro, il che contribuisce ad accrescerne l'energia interna.

Misura di ΔE

Non esiste la possibilità reale di conoscere l'energia totale di un sistema, difatti le energie cinetica e potenziale di un sistema dipendono da velocità e da attrazioni che non sono determinabili, quindi non possiamo misurare E e, di conseguenza, calcolare il suo valore. Questo, comunque, non è poi così terribile, perché in verità non siamo interessati a conoscere realmente qual è il valore dell'energia totale; tutto quello che ci interessa è conoscere le variazioni di energia, dato che questo è ciò che ha un effetto sui vari fenomeni.

Per la misura della variazione di energia interna consideriamo un sistema costituito da un gas contenuto in un cilindro chiuso munito di pistone, che viene sottoposto alla pressione atmosferica. Se il pistone è libero di muoversi, il gas lo spingerà indietro opponendosi alla pressione atmosferica. Nel fare questo il gas compie lavoro. Possiamo calcolare la quantità di energia corrispondente a questo lavoro con l'equazione:

$$L = P \cdot \Delta V$$

dove P è la pressione esterna e ΔV la variazione di volume del sistema durante la trasformazione. In tal modo la prima legge della termodinamica può essere riscritta:

$$\Delta E = q_v - P \cdot \Delta V$$

Quest'ultima equazione è valida in ogni processo in cui non si compia altro lavoro che quello dovuto a variazioni di volume.

Nel caso di un processo in cui non vi sia variazione di volume ($\Delta V=0$), si vede che il calore che entra in gioco è uguale alla variazione di energia interna del sistema:

$$q_v = \Delta E$$

Pertanto per misurare ΔE è sufficiente effettuare una reazione a volume costante e misurare il calore svolto o assorbito. Se si sviluppa calore, q_v è un numero negativo e l'energia interna dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti. Le reazioni in cui si sviluppa calore sono dette *esotermiche*. Se durante la reazione il sistema assorbe calore, q_v è positivo, ΔE è positivo ed i prodotti hanno un'energia interna maggiore dei reagenti. Le reazioni in cui il sistema assorbe calore sono dette *endotermiche*.

Entalpia.

Se consideriamo il processo di trasformazione a pressione costante del sistema gassoso suddetto dallo stato A allo stato B, in cui si abbia solo lavoro di volume, la quantità di calore q_p assorbita dal sistema sarà:

$$q_p = E_B - E_A + P \cdot (V_B - V_A)$$

in cui si è considerata la pressione del gas P uguale alla pressione esterna P_e .

A rigore, però, se un sistema si espande, la sua pressione deve essere maggiore della pressione esterna; tuttavia in un caso ideale, possono bastare valori minimi della differenza $P-P_e$ per determinare l'espansione del gas. Come caso ideale possiamo immaginare un'espansione, o anche una contrazione di volume, con $P=P_e$, che chiameremo espansione o compressione *reversibile*.

Se allora consideriamo una variazione di volume reversibile a pressione costante, con $P=P_A=P_B=P_e$, possiamo riscrivere:

$$q_p = (E_B + P_B \cdot V_B) - (E_A + P_A \cdot V_A)$$

da cui si vede che il calore assorbito o ceduto da un sistema in una trasformazione a pressione costante, con variazione di volume reversibile, è uguale alla variazione del termine $E+PV$. Tale termine costituisce una funzione di stato, essendo singolarmente funzioni di stato E , P e V e viene denominata **entalpia H** :

$$H = E + P \cdot V$$

Una variazione di entalpia può essere espressa nel modo seguente:

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V = q - L + \Delta(P \cdot V)$$

Se consideriamo una trasformazione a pressione costante si ha:

$$\Delta H = q_p - L + P \cdot \Delta V = q_p - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V$$

ossia:

$$\Delta H = q_p$$

Di conseguenza, la variazione di entalpia è uguale al calore assorbito q_p quando una reazione avviene a pressione costante. Per un processo esotermico $\Delta H < 0$ e per un processo endotermico $\Delta H > 0$.

Quando $P=P_e$ (*espansione reversibile*), il sistema compie il massimo lavoro di espansione, difatti $L=P\Delta V$, e, poiché ΔE è indipendente dal modo in cui avviene l'espansione, si ha la massima quantità di calore assorbito dal sistema; mentre nel caso di un'espansione irreversibile ($P_e < P$) abbiamo $L=P_e\Delta V < P\Delta V$.

Pertanto **ΔH** rappresenta la massima quantità di calore che un sistema può assorbire espandendosi da uno stato A ad uno stato B.

Variazioni entalpiche e trasformazioni spontanee.

Una **trasformazione spontanea** è un evento che avviene da solo, senza assistenza dall'esterno.

Alcune variazioni spontanee avvengono rapidamente; altre avvengono lentamente e devono passare molti anni prima che si possa notare una variazione; altre ancora avvengono così lentamente, nelle condizioni ordinarie, che si ha l'impressione che non siano spontanee del tutto.

Data l'importanza delle reazioni spontanee, è importante capire quali sono i fattori che favoriscono la spontaneità. A tal fine si osserva che ogni evento spontaneo è caratterizzato da un abbassamento dell'energia del sistema, per cui potremmo dedurre che *quando una variazione abbassa l'energia di un sistema, essa tende ad avvenire spontaneamente*. Poiché una variazione che abbassa l'energia di un sistema è detta esotermica, possiamo definire questo fattore in un altro modo: *le variazioni esotermiche hanno la tendenza ad avvenire spontaneamente*. In effetti occorre sottolineare la parola *tendenza*. Difatti non tutte le trasformazioni esotermiche sono spontanee e non tutte quelle endotermiche non lo sono.

Ad ogni modo, ricordando che per una trasformazione esotermica si ha $\Delta H < 0$, possiamo dire che *le reazioni con ΔH negativo tendono ad avvenire spontaneamente*. La variazione di entalpia, quindi rappresenta uno dei fattori termodinamici che determinano se un dato processo avverrà o no senza interventi dall'esterno.

Entropia e secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica esprime l'andamento generale di un'altra funzione di stato chiamata **entropia**. Secondo la termodinamica classica la variazione di entropia per una qualsiasi trasformazione che porti un sistema da uno stato iniziale i ad uno stato finale f è definita da:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

dove T è la temperatura in $^{\circ}\text{K}$ e dq_{rev} è la quantità di calore scambiata reversibilmente alla temperatura T . Per qualsiasi altra trasformazione tra gli stessi stati, la quantità di calore scambiata dipenderà dalla trasformazione stessa, ma la variazione di entropia, grandezza di stato, è sempre la stessa. Quindi per determinare ΔS si deve individuare un processo reversibile tra gli stessi stati e calcolarne la quantità di calore scambiata.

La formulazione del secondo principio della termodinamica è la seguente:

In un processo reversibile, l'entropia dell'universo è costante. In un processo irreversibile, l'entropia dell'universo aumenta.

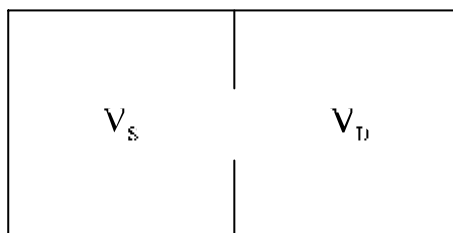
Osserviamo che finora abbiamo considerato uno stato come definito dai valori di particolari funzioni, che corrispondono a *proprietà macroscopiche*, globali, di tutto il sistema. Ebbene ogni stato può essere realizzato in un grande numero di modi diversi detti *microstati*, che corrispondono agli stessi valori delle proprietà macroscopiche, cioè delle proprietà media del sistema, ma differiscono tra di loro per quanto riguarda le *proprietà microscopiche* delle singole particelle che costituiscono il sistema. Il numero di microstati che corrispondono ad un determinato stato, determina la **molteplicità** dello stato in questione, e la probabilità di esistenza di uno stato è quindi determinata dalla sua molteplicità W . La termodinamica statistica lega l'entropia di un sistema alla molteplicità W dello stato in cui esso si trova, ossia al numero di sistemazioni o stati microscopici corrispondenti ad un determinato stato macroscopico di un sistema, tramite la relazione di Boltzmann (1900):

$$S = K \cdot \ln W \quad \text{con } K = \frac{R}{N} = \text{costante di Boltzmann}$$

L'entropia è una grandezza di stato, per cui, tra due stati A, iniziale, e B, finale, si ha che:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{R}{N} \cdot \ln \frac{W_B}{W_A}$$

Come applicazione della relazione di Boltzmann si consideri una molecola di gas in un recipiente di volume V diviso in due settori di volume pari a $V_S = V_D = \frac{1}{2} \cdot V$, come nella figura seguente:



La probabilità che in un dato istante la molecola si trovi nel settore di sinistra di volume V_S è

$$Y_S = \frac{V_S}{V} = \frac{1}{2}$$

in quanto la probabilità che si trovi nel volume V è uno. Se consideriamo due molecole A e B, la probabilità di trovare entrambe le molecole nel settore V_S è

$$Y_S = \left(\frac{V_S}{V} \right)^2 = \frac{1}{4}$$

Osserviamo che questa probabilità è uguale a quella di una sola molecola elevata al numero di molecole presenti nel recipiente. Per un numero di Avogadro N di molecole, la probabilità di trovare tutte le molecole confinate nel volume V_S è

$$Y_S = \left(\frac{V_S}{V} \right)^N = \left(\frac{1}{2} \right)^N$$

Dunque se una mole di gas fosse posta inizialmente nel volume V_S la probabilità che essa resti confinata in tale volume è, tenuto conto dell'elevato valore di N , molto piccola. Pertanto il gas si espanderà spontaneamente occupando l'intero volume.

In generale il rapporto tra le probabilità Y_1 e Y_2 che una mole di gas occupi il volume V_1 o il volume V_2 è

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N$$

La variazione di entropia ΔS connessa con il trasferimento di una mole di gas dal volume V_1 al volume V_2 è:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{R}{N} \cdot \ln \frac{Y_2}{Y_1} = \frac{R}{N} \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e se $S_2 > S_1$ il gas si espande spontaneamente.

Quindi l'entropia è una misura del grado di disordine del sistema. Un sistema è tanto più disordinato quanto più numerosi sono i modi in cui può esistere. Un cristallo perfetto in cui ogni particella costituente occupa una ed una sola posizione nel reticolo realizza la situazione di massimo ordine e quindi di minimo di entropia; un qualsiasi aumento di volume del sistema corrisponde a nuove possibili posizioni per le particelle e quindi un aumento di disordine.

Pertanto una formulazione alternativa del secondo principio della termodinamica è:

Ogni trasformazione reale (irreversibile) avviene in quella direzione in cui produce un aumento di entropia.

Tutti i sistemi tendono spontaneamente ad aumentare la loro entropia cioè a raggiungere uno stato di maggiore disordine e poiché tendono anche a minimizzare la loro energia potenziale, è possibile affermare che le trasformazioni che avvengono con:

- $\Delta S > 0$ e $\Delta H < 0$ sono certamente spontanee;
- $\Delta S < 0$ e $\Delta H > 0$ non sono mai spontanee.

Capacità termica

La **capacità termica** di una sostanza è la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado celsius una mole di essa:

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

Se ci riferiamo ad 1 grammo di sostanza la capacità termica prende il nome di *calore specifico*.

Poiché il calore non è una funzione di stato, le quantità necessarie a produrre un certo cambiamento di stato dipendono dal percorso seguito. Perciò si usano due tipi di capacità termica:

- per cambiamenti a pressione costante: $C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$;
- per cambiamenti a volume costante: $C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}$.

Per i sistemi allo stato condensato (solido o liquido) le variazioni di volume V dovute alla dilatazione sono molto piccole per cui alla pressione atmosferica:

$$\Delta H \cong \Delta E \quad \Rightarrow \quad C_P \cong C_V$$

Dipendenza dell'entropia dalla temperatura

Per calcolare la variazione di entropia legata ad una variazione finita di temperatura, bisogna considerare un processo reversibile in cui la temperatura dell'ambiente si diversifica soltanto per un ammontare infinitesimo dalla temperatura del sistema. Allora nell'espressione

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

si può sostituire dq_{rev} con

$$dq_{\text{rev}} = n \cdot C_P \cdot dT \quad \text{oppure} \quad dq_{\text{rev}} = n \cdot C_V \cdot dT$$

a seconda che il processo avvenga a pressione costante o a volume costante.

Si ottiene così

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_P}{T} \cdot dT \quad \text{oppure} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_V}{T} \cdot dT$$

Se l'intervallo di temperatura è piccolo, C_P o C_V possono essere considerati costanti ed allora si ottiene

$$\Delta S_P = n \cdot C_P \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{oppure} \quad \Delta S_V = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Generalmente però C_P e C_V non possono essere ritenuti costanti, ed il loro andamento con la temperatura deve essere esattamente conosciuto prima di poter integrare le equazioni.

Il terzo principio della termodinamica

Per quanto visto, l'entropia di una sostanza (cioè il grado del suo disordine molecolare) varia direttamente con la temperatura della sostanza. Abbassando la temperatura, l'entropia si abbassa.

Per esempio, alla pressione di 1 atmosfera ed ad una temperatura superiore ai 10°C, l'acqua esiste come un gas altamente disordinato, con un'entropia molto alta. Se racchiuse in un recipiente, le molecole di vapor d'acqua occuperanno tutto il volume disponibile, in un costante movimento disordinato. Quando il sistema viene raffreddato, il vapor d'acqua condensa formando un liquido.. Sebbene le molecole possano ancora muoversi abbastanza liberamente, adesso si trovano confinate sul fondo del recipiente. La loro distribuzione nel contenitore non è così disordinata come era nel gas, quindi l'entropia del liquido è più bassa. Un ulteriore raffreddamento abbassa ancora di più l'entropia e, sotto 0°C, le molecole d'acqua si uniscono per formare il ghiaccio, un solido cristallino. Le molecole adesso si trovano in uno stato altamente ordinato, particolarmente se paragonato a quello del vapore, e l'entropia del sistema è molto bassa. Anche nella forma cristallina, in cui l'ordine non è perfetto, le molecole d'acqua avranno una certa entropia; c'è abbastanza energia termica disponibile per causare vibrazioni o rotazioni delle molecole all'interno dell'area generale dei siti del loro reticolo. Se il solido viene raffreddato ulteriormente, l'energia termica si abbassa e le molecole passano meno tempo lontano dalle loro posizioni di equilibrio; l'ordine del cristallo aumenta e l'entropia diminuisce. Alla fine, allo zero assoluto, il ghiaccio si troverà in uno stato di perfetto ordine, e la sua entropia sarà zero.

Quanto detto porta all'enunciato del terzo principio della termodinamica:

Allo zero assoluto, l'entropia di un cristallo puro è anch'essa zero ($S=0$ quando $T=0^\circ\text{K}$).

4.3 INTERPRETAZIONE MOLECOLARE DELL'ENTROPIA.

La termodinamica non formula nessuna ipotesi sulla struttura della materia; la comprensione delle funzioni termodinamiche può essere però approfondita se si tenta di interpretarle in termini di proprietà molecolari.

Vi sono due modi per descrivere lo stato di un sistema termodinamico:

1. la descrizione *macroscopica*, fornita dai valori delle funzioni di stato come P, V e T;
2. la descrizione *microscopica* che dovrebbe dare la posizione e la velocità di ogni atomo del sistema. La descrizione completamente microscopica non viene mai usata per i sistemi termodinamici, poiché solo per registrare le coordinate di posizione e le componenti di velocità di una mole di una sostanza monoatomica occorrerebbe un pila di carta alta 10 anni luce. Tanto più che questa singola descrizione microscopica sarebbe valida solo per un istante, perché le posizioni e le velocità degli atomi sono sempre in rapida variazione.

Si osserva che se un sistema termodinamico è in uno stato di equilibrio macroscopico, il suo stato microscopico cambia continuamente a velocità enorme. Nonostante questa attività molecolare, le proprietà di uno stato macroscopico rimangono costanti. Ciò significa che vi sono molti stati microscopici compatibili con ogni stato macroscopico.

L'entropia è una misura del numero di stati microscopici collegati ad un particolare stato macroscopico.

Vi è un solo stato microscopico che corrisponde allo stato macroscopico ordinato. D'altra parte vi sono molti stati microscopici collegati allo stato macroscopico disordinato. Poiché l'entropia dà una misura ed aumenta con il numero di stati microscopici del sistema, si può dire che *lo stato di disordine ha un'entropia più alta dello stato ordinato*. In effetti l'entropia ha una tendenza naturale ad aumentare perché questo corrisponde alla evoluzione dei sistemi da condizioni di bassa probabilità verso stati di probabilità maggiore.

È così possibile comprendere perché un gas si espande spontaneamente rispetto al vuoto. In un volume maggiore, ciascuna molecola ha più posizioni disponibili che non in un volume più piccolo. Di conseguenza, nel volume maggiore, il gas ha più stati microscopici ad esso collegati di quanti non ne abbia nel volume più piccolo. Si trova che il gas riempie tutto il recipiente perché questa è la sua condizione più probabile.

Tuttavia non si è ancora chiarito perché gli stati più disordinati sono più probabili di quelli ordinati. Ebbene un sistema disordinato è quello di cui si hanno scarse informazioni circa l'esatto stato microscopico. La ragione per cui manca questa conoscenza dettagliata sta nel fatto che il sistema ha molti stati microscopici possibili, e il meglio

che si può supporre è che esso sia, in ogni istante, in uno qualunque tra questi. Un sistema disordinato è quindi un sistema che ha un numero relativamente grande di stati microscopici possibili, e questa è la ragione per cui uno stato disordinato è più probabile di uno stato ordinato.

Capitolo 5

LO STATO GASSOSO

5.1 GAS IDEALI.

In generale, il volume di ogni sostanza, solida, liquida o gassosa, dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui esso viene sottoposto. Esiste una relazione matematica tra il volume di una data quantità di sostanza e i valori della pressione e della temperatura; questa relazione matematica è chiamata **equazione di stato** e può essere scritta simbolicamente come

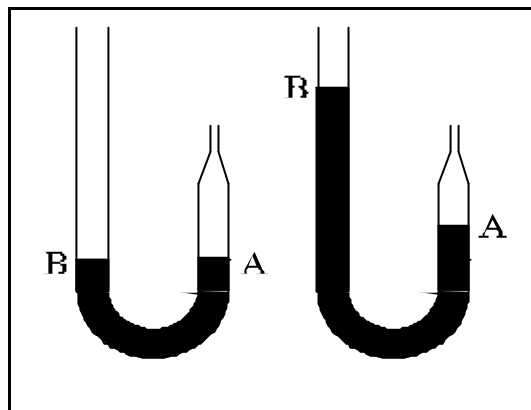
$$V = V(T, P, n)$$

In essa V è una certa funzione della temperatura, della pressione e del numero di moli della sostanza. Nel caso di liquidi e solidi, le equazioni di stato possono essere algebricamente molto complicate e possono differenziarsi notevolmente da una sostanza all'altra. I gas, invece, sono unici nel fatto che le equazioni di stato sono per essi praticamente le stesse. Ciò è dovuto al fatto che allo stato gassoso le molecole sono essenzialmente indipendenti l'una dall'altra, e di conseguenza la natura particolare delle singole molecole non influenza molto nel complesso il comportamento del gas.

La legge di Boyle.

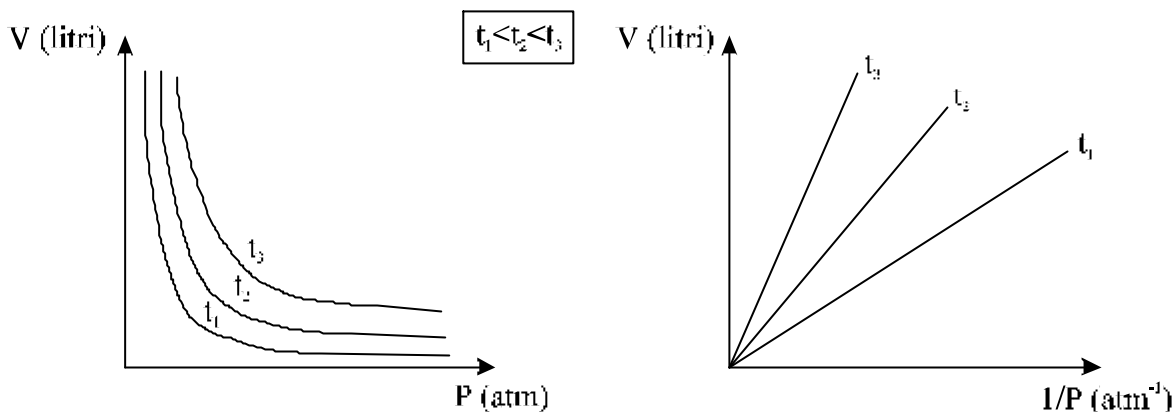
I gas sono fluidi molto comprimibili. La legge che regola la variazione del volume di una determinata quantità di gas al variare della pressione, quando la temperatura è mantenuta costante, è stata stabilita da Robert Boyle nel 1662 e da esso prende il nome.

Consideriamo il seguente esperimento. Prendiamo un lungo tubo di vetro ad U munito di rubinetto in uno dei due rami. Versiamo del mercurio da una estremità e, quando il livello del mercurio nei due rami del tubo è lo stesso, chiudiamo la chiavetta. In tal modo l'aria, che rimane nella parte chiusa del tubo esercita sulla superficie del mercurio in A la stessa pressione che viene esercitata dall'atmosfera in B. Il campione di gas, raccolto in A, occupa ora un volume, sotto la pressione atmosferica, che supponiamo uguale a $760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$. Se ora si seguita a versare del mercurio, in modo che il dislivello tra A e B sia di 760 mm , la pressione cui è soggetto il gas nel ramo chiuso del tubo deve risultare uguale alla pressione atmosferica più la pressione esercitata da una colonna di mercurio di altezza uguale al dislivello AB. Si può osservare che avendo raddoppiato la pressione, il volume si è ridotto alla metà. Se il gas contenuto nel ramo chiuso del tubo, viene sottoposto ad una pressione tre volte maggiore di quella iniziale, il suo volume diventa pari ad un terzo di quello iniziale.



Se si misura il volume occupato dalla stessa quantità di gas per altri valori della pressione sempre alla temperatura costante T , e si riporta in un sistema di assi ortogonali il volume in ordinate e la pressione in ascisse, i punti sperimentali vengono a trovarsi su di una curva, chiamata **isoterma della temperatura**. Se si ripete l'esperimento a temperature diverse, si otterrà una serie di isoterme, una per ogni temperatura. Le isoterme sono rami di iperbole equilatera aventi per asintoti gli assi V e P .

Se si riporta, invece, il volume in funzione dell'inverso della pressione, i punti sperimentali vengono a trovarsi su delle rette la cui pendenza aumenta con l'aumentare della temperatura.



Esperimenti come questo, eseguiti con diversi gas, hanno mostrato che tutti i gas seguono abbastanza rigorosamente lo stesso comportamento quando non sono molto compressi e si trovano ad alta temperatura.

Pertanto la **legge di Boyle** può essere enunciata nel modo seguente:

A temperatura costante, il volume di una quantità determinata di gas è inversamente proporzionale alla pressione:

$$P \cdot V = K$$

dove K è una costante, il cui valore dipende dalla temperatura e dalla quantità di gas.

Un gas che segue rigorosamente la legge di Boyle, è detto **gas perfetto** o **gas ideale**. I gas reali si discostano dal comportamento *ideale* tanto più quanto più alta è la pressione e bassa la temperatura.

La legge di Charles e Gay-Lussac.

Se si considera un gas A di massa m_A che occupa un volume V alla temperatura t, la legge di Boyle ci dice che aumentando la pressione sul gas il volume diminuisce. Tale comportamento può essere rappresentato dall'equazione

$$P \cdot V = g_A(m_A, t)$$

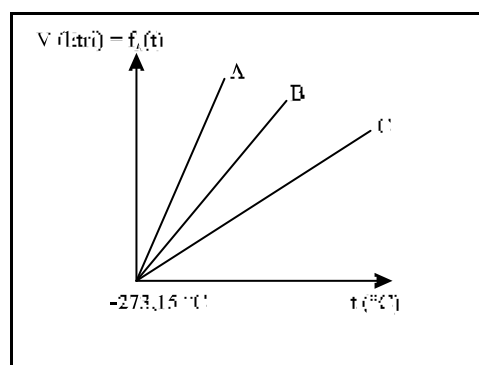
dove $g_A(m_A, t)$ è una funzione della massa m_A e della temperatura t. Se si fa variare la quantità m_A di gas a pressione e temperatura costante, si nota che il volume è proporzionale alla quantità di gas

$$V = \frac{m_A}{P} \cdot f_A(t)$$

con $f_A(t)$ una funzione della temperatura. Sperimentalmente si trova che tale funzione ha un andamento lineare del tipo descritto a lato per tre diversi gas in cui si mostra come il volume diventa apparentemente zero per tutti i gas a $-273,15^\circ\text{C}$, cioè:

$$f_A(t) = C_A (t + t_0)$$

con C_A costante che dipende dal gas e $t_0 = -273,15^\circ\text{C}$.



Sostituendo si ha:

$$V = \frac{m_A \cdot C_A}{P} \cdot (t + t_0) = \frac{m_A \cdot C_A}{P} \cdot t_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{t_0}\right) = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

Tale ultima espressione rappresenta la **legge di Charles e Gay-Lussac**:

Il volume di un campione di gas, a pressione costante, aumenta di 1/273,15 del suo volume a 0°C per ogni aumento di temperatura di 1°C:

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

dove V e V_0 sono rispettivamente i volumi occupati dal campione di gas alla temperatura t (°C) e a 0°C. α , nei limiti di validità della legge di Boyle, è uguale per tutti i gas e pari a 1/273,15.

Una legge analoga è valida anche per le variazioni di pressione a volume costante. Se P è la pressione di un campione di gas alla temperatura t e P_0 è la pressione dello stesso campione a 0°C, si può scrivere:

$$P = P_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

dove α è lo stesso.

Il Principio di Avogadro

Per spiegare la legge di Gay-Lussac, Avogadro formulò l'ipotesi, nota come **Principio di Avogadro** che:

sotto le stesse condizioni di temperatura e di pressione, volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole.

Pertanto, per il principio di Avogadro, il volume occupato da una mole (*volume molare*) deve lo stesso per qualsiasi gas. Le misure sperimentali dimostrano che, entro i limiti del comportamento ideale, *una grammo-molecola di qualsiasi gas occupa, a 0°C (273,15 K) ed alla pressione di 1 atmosfera, il volume di 22,41 litri*. Le condizioni di temperatura e pressione corrispondenti a 0°C (273,15 K) e ad 1 atmosfera vengono definite **condizioni standard** o **condizioni normali (T.P.S.)**.

Equazione di stato dei gas perfetti.

Se nella relazione che ci ha portato alla legge di Gay-Lussac introduciamo una nuova scala di temperatura (*scala Kelvin*), definita da $T = t + t_0$, si ottiene la seguente espressione:

$$V = \frac{m_A \cdot C_A}{P} \cdot (t + t_0) = \frac{m_A \cdot C_A}{P} \cdot T$$

e, ricordando che la massa m di un gas diviso per il peso molecolare M è pari al numero di moli n , si può scrivere:

$$V = \frac{m \cdot C}{P \cdot M} \cdot M \cdot T = \frac{n \cdot C}{P} \cdot M \cdot T \quad \Rightarrow \quad P \cdot V = n \cdot C \cdot M \cdot T$$

Per il principio di Avogadro la quantità $CM=R$ è una costante uguale per tutti i gas e prende il nome di *costante universale dei gas*. Pertanto si ottiene la seguente **equazione di stato dei gas perfetti**:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

valida esclusivamente per sostanze allo stato gassoso ideale, rappresentabile da particelle in perenne movimento caotico senza alcuna interazione reciproca.

Quindi un gas si dice *ideale* se:

1. il volume proprio delle molecole è trascurabile rispetto al volume del recipiente, ossia se la densità del gas è molto bassa;
2. le forze di attrazione tra le particelle sono nulle.

Il valore della costante R dipende dalle unità di misura adottate:

- se la pressione è misurata in atmosfere, il volume in litri e la temperatura in °K, la costante R assume il valore

$$R = 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mole} \cdot ^\circ \text{K}}$$

- altrimenti altri valori di R sono:

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot ^\circ \text{K}} \quad ; \quad R = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mole} \cdot ^\circ \text{K}}$$

Peso molecolare e densità dei gas.

L'equazione di stato consente di determinare il peso molecolare e la densità di un gas a comportamento ideale, costituito da una sola specie chimica.

Difatti, definita la **densità** come

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

si ha

$$P \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M} \Rightarrow d = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad ; \quad M = \frac{d \cdot R \cdot T}{P} \quad \text{e} \quad \frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2}$$

Cioè esiste una *proporzionalità tra peso molecolare e densità di una specie gassosa* che consente, noti i valori di P, T e d, la determinazione del peso molecolare. Inoltre, *noto il peso molecolare di un gas, è possibile determinare quello di un altro gas da misure sperimentali delle rispettive densità.*

La concentrazione molare.

L'equazione di stato dei gas perfetti può essere scritta

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

Quando il volume è espresso in litri, il rapporto n/V rappresenta l'ammontare di sostanza contenuta in un litro. Esso viene definito come **concentrazione molare** della sostanza:

$$C = \frac{P}{R \cdot T}$$

La legge di Dalton.

Si supponga che una miscela di più gas ideali sia contenuta in un recipiente di volume V alla temperatura T. Poiché ciascun gas è ideale, si può scrivere

$$p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

Cioè nella miscela ogni gas esercita una pressione uguale a quella che esso eserciterebbe se fosse solo, e questa pressione è proporzionale al numero di moli del gas presente. La quantità p_i è chiamata **pressione parziale** del gas *i*-esimo.

Secondo la **legge di Dalton**, la *pressione totale P esercitata da una miscela gassosa ideale sulle pareti del recipiente è la somma delle pressioni parziali dei gas componenti*:

$$P = \sum_i p_i$$

Le pressioni parziali possono essere espresse in funzione delle concentrazioni molari C_i dei componenti

$$p_i = C_i \cdot R \cdot T$$

Poiché le concentrazioni molari allo stato gassoso dipendono dalla temperatura e dalla pressione, è conveniente ricorrere alle **frazioni molari** per definire la composizione di una miscela gassosa. Le frazioni molari x_i sono ottenute dividendo l'ammontare di ciascun componente per l'ammontare totale (in moli)

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}}$$

Si ottiene così che la pressione parziale di un componente è data dal prodotto della frazione molare per la pressione totale:

$$p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}; \quad P = \frac{R \cdot T}{V} \cdot \sum_i n_i \quad \Rightarrow \quad \frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i \quad \Rightarrow \quad p_i = x_i \cdot P$$

5.2 LA TEORIA CINETICA DEI GAS.

La formulazione della teoria cinetica dei gas rappresenta uno dei più significativi esempi del modo in cui il comportamento macroscopico di un sistema materiale possa essere spiegato in base alle proprietà delle particelle microscopiche che lo costituiscono.

Essa si basa sui seguenti postulati.

1. Un gas è costituito da un numero estremamente grande di particelle molto piccole che sono in costante, disordinato movimento.
2. Le particelle dei gas sono perfettamente sferiche, molto resistenti, e hanno un volume totale così piccolo rispetto a quello del recipiente che le contiene, tanto da essere ignorato.
3. Le particelle collidono spesso tra loro e con le pareti del recipiente e si muovono secondo linee rette, tra una collisione e l'altra (ciò significa che le particelle non esercitano forze di attrazione o repulsione reciproche).

Il più grande risultato fornito dalla teoria cinetica fu la spiegazione della temperatura di un gas. In particolare essa permette di derivare da semplici considerazioni meccaniche una relazione tra la temperatura assoluta e l'energia cinetica media traslazionale delle particelle che formano un sistema gassoso ideale.

Si consideri un sistema formato da un numero N di particelle (una mole) poste in un recipiente cubico a spigolo l alla temperatura T .

L'energia cinetica traslazionale di ogni particella di massa m e velocità v_i è:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_i^2$$

per cui l'energia totale del sistema sarà

$$(E_c)_{\text{tot}} = \sum_i^N (E_c)_i = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \sum_i^N v_i^2$$

Ebbene si definisce *energia cinetica media*

$$\bar{E}_c = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot m \cdot \sum v_i^2 \right)}{N} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2$$

Il comportamento del sistema considerato è equivalente a quello di un sistema formato da N particelle tutte con la stessa velocità \bar{v} , in quanto tale sistema ha la stessa energia cinetica totale del sistema considerato.

La velocità \bar{v} ha componenti nelle tre direzioni dello spazio che, poiché non esiste una direzione preferenziale per il moto delle particelle, sono equiprobabili con probabilità pari ad 1/3.

Le particelle gassose, nel loro moto caotico urtano le pareti del recipiente esercitando su di esse una pressione P, che dipende dal numero di urti per secondo per cm² e dalla variazione della quantità di moto dovuta a ciascun urto.

La variazione di quantità di moto Δq di una particella di massa m e velocità \bar{v}_x dopo l'urto elastico contro la parete yz è data da

$$\Delta q = m \cdot \bar{v}_x - (-m \cdot \bar{v}_x) = 2m \cdot \bar{v}_x$$

Il numero di urti al secondo è uguale al rapporto tra il numero di particelle N e l'intervallo di tempo tra due urti successivi di una stessa particella ossia il tempo necessario ad una particella per rimbalzare sulla parete opposta e tornare di nuovo ad urtare quella in esame.

La particella quindi percorre lo spazio 2l con velocità \bar{v}_x nell'intervallo di tempo

$$\Delta t = \frac{2l}{\bar{v}_x}$$

per cui il numero di urti n.u. al secondo è

$$n. u. = \frac{N}{\frac{2l}{\bar{v}_x}}$$

In definitiva la pressione esercitata dalle particelle sulla parete di superficie l² è

$$P = \Delta q \cdot (n. u.) \cdot \frac{1}{l^2} = 2m \cdot \bar{v}_x \cdot \frac{N \cdot \bar{v}_x}{2l} \cdot \frac{1}{l^2} = \frac{N \cdot m \cdot \bar{v}_x^2}{V} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N \cdot m \cdot \bar{v}^2}{V}$$

Utilizzando l'equazione di stato dei gas ideali riferita ad una mole, si ottiene

$$\frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot \bar{v}^2 = R \cdot T \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_c = \frac{3}{2} \cdot \frac{R \cdot T}{N} = \frac{3}{2} \cdot K \cdot T$$

Pertanto *l'energia cinetica media di un sistema gassoso ideale è direttamente proporzionale alla temperatura.*

Inoltre la velocità quadratica media \bar{v} può essere espressa come

$$\bar{v} = \frac{\sqrt{\sum v_i^2}}{N} = \sqrt{\frac{3R \cdot T}{M}}$$

5.3 EFFUSIONE DEI GAS: LA LEGGE DI GRAHAM.

Si intende per **effusione** il passaggio di un gas attraverso un piccolo foro di una parete sottile. Il diametro del foro deve essere minore del cammino libero medio della particella, ossia lo spazio che intercorre tra due urti successivi di una stessa particella. In tal caso il numero delle particelle che effondono è pari al numero di particelle che urtano un'area pari a quella del foro.

la velocità di effusione sarà proporzionale al numero di urti secondo e quindi alla velocità quadratica media. Ebbene dalla teoria cinetica dei gas deriva che la velocità molecolare media di un gas dipende dalla massa e di conseguenza ne dipende la velocità di effusione di un gas attraverso un foro di piccolo diametro.

Indicando con v_1 e v_2 le velocità di effusione e con M_1 e M_2 i pesi molecolari di due gas, nelle stesse condizioni di temperatura, la **legge di Graham** ci dice che:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

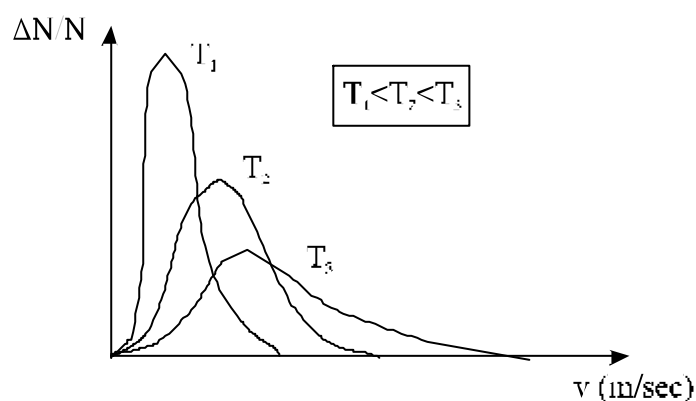
ossia note le velocità di effusione di due gas, di uno dei quali è noto il peso molecolare, possiamo calcolare il peso molecolare dell'altro.

5.4 LA DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI.

Il modello usato per la trattazione della teoria cinetica dei gas prevede che le molecole si muovono in modo caotico con velocità diverse. Sebbene la velocità di ogni singola molecola non sia sempre la stessa a causa degli urti molecolari, in un sistema costituito da molte molecole il numero di molecole con una particolare velocità rimane invariato nel tempo. L'enorme numero di molecole, contenute in un campione di gas, e gli scambi di velocità, che si verificano negli urti molecolari, rendono inconcepibile e priva di significato l'assegnazione ad ogni singola molecola di una sua velocità. È necessario pertanto ricorrere ad un modello statistico per stabilire la distribuzione delle velocità.

Applicando alle molecole di un gas alcuni concetti statistici si può definire la frazione di molecole $\Delta N/N$, che ha velocità compresa fra v e $v+\Delta v$, e stabilire con quale legge si distribuiscono le velocità molecolari fra le varie molecole.

La **funzione di distribuzione delle velocità** è stata derivata sperimentalmente da Maxwell e Boltzmann ed è stata anche confermata sperimentalmente. Il rapporto $\Delta N/N$ fra il numero di molecole, con velocità compresa fra v e $v+\Delta v$, ed il numero totale di molecole è riportato in funzione della velocità v nella figura seguente, ottenuta facendo tendere Δv a zero.

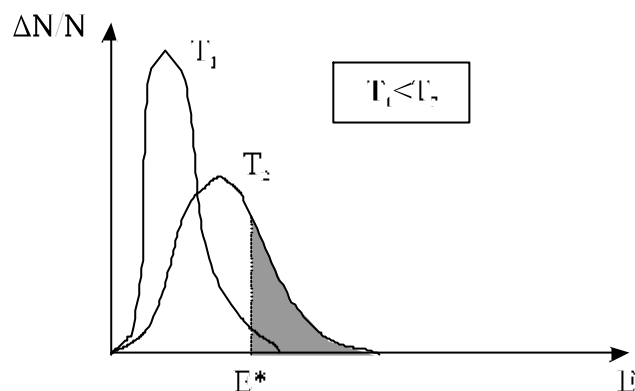


Tale curva, derivata analiticamente con metodi statistici, si può ottenere sperimentalmente misurando la velocità degli atomi di cesio che, emessi da un forno, passano attraverso una fenditura e urtano un schermo rivelatore posto ad una prefissata distanza.

Dalla figura si vede come, all'aumentare della temperatura, aumenta la velocità quadratica media delle molecole e quindi la velocità più probabile ad essa proporzionale, quindi il massimo della curva si sposta verso valori della velocità più alti. Inoltre a temperatura più elevate la velocità media delle particelle è più elevata, il trasferimento della quantità di moto da una particella ad un'altra diventa più probabile e quindi la distribuzione di velocità sarà più uniforme.

La forma matematica della funzione di distribuzione è tale che le frazioni di particelle con energia superiore ad un valore prefissato E^* è data dall'espressione

$$\frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{E^*}{R \cdot T}\right)$$



5.5 GAS NON PERFETTI.

Il modello di gas, considerato nella formulazione della teoria cinetica, richiede che siano trascurabili gli urti e le forze intermolecolari. Queste condizioni possono ritenersi soddisfatte solo *a bassa pressione* ed *alta temperatura*, cioè quando il comportamento di un gas reale si approssima a quello del gas perfetto.

Consideriamo ora come gli urti e le forze di attrazione intermolecolari influenzano la pressione l'equazione di stato dei gas.

La prima correzione da apportare all'equazione di stato dei gas perfetti riguarda il volume. Poiché le molecole hanno una dimensione finita ed occupano una porzione apprezzabile del volume del recipiente, in cui è contenuto il gas, non tutto il volume del recipiente può essere attraversato liberamente dalle molecole. Pertanto, indicando con b il volume proprio delle molecole, cioè il *volume molare del gas a pressione infinita*, il volume effettivamente libero è dato da

$$V = V_m - b$$

dove V_m è il *volume molare alla pressione P ed alla temperatura T* (ossia il volume del recipiente). Il volume b , escluso al moto delle molecole, è chiamato **covolume**.

La seconda correzione da apportare all'equazione di stato dei gas perfetti riguarda la pressione. Se esistono forze attrattive intermolecolari, le molecole, che si trovano in prossimità delle pareti del recipiente, sono attratte verso l'interno del recipiente con una conseguente riduzione della quantità di moto trasferita alle pareti, difatti esse tenderanno a trasmettere parte della loro quantità di moto alle altre molecole del gas piuttosto che alle pareti. La diminuzione di pressione che ne risulta deve essere proporzionale al numero di molecole attrattanti per unità di volume, N/V_m ed al numero di molecole, che vengono attratte, per unità di volume, N/V_m . Alternativamente si può osservare che, a causa delle attrazioni esistenti fra le molecole, in ogni istante una certa frazione di molecole sarà debolmente legata ad altre molecole. Per effetto degli urti, essendo le forze di attrazione molto deboli, i gruppi di molecole si dissociano e si riformano in continuazione ma, mediamente nel tempo, il loro numero o le loro dimensioni medie resteranno costanti.

Ad ogni modo entrambi i ragionamenti portano, per una mole di gas, ad una diminuzione della pressione pari ad a/V^2 , dove a è una costante di proporzionalità maggiore di zero che misura l'intensità delle forze di attrazione molecolare. A causa di tali forze di attrazione molecolare, la pressione effettiva di un gas imperfetto è più bassa di quanto previsto dalla legge dei gas ideali. Pertanto questa quantità indicata con a/V_m^2 si deve aggiungere alla pressione P_m , esercitata dal gas reale, per ottenere il valore della pressione corrispondente a quella di un gas con comportamento ideale:

$$P = P_m + \frac{a}{V_m^2}$$

Sostituendo le nuove espressioni di pressione e volume nell'equazione di stato dei gas ideali si ottiene che per un gas reale vale la seguente equazione

$$\left(P_m + \frac{n^2 \cdot a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

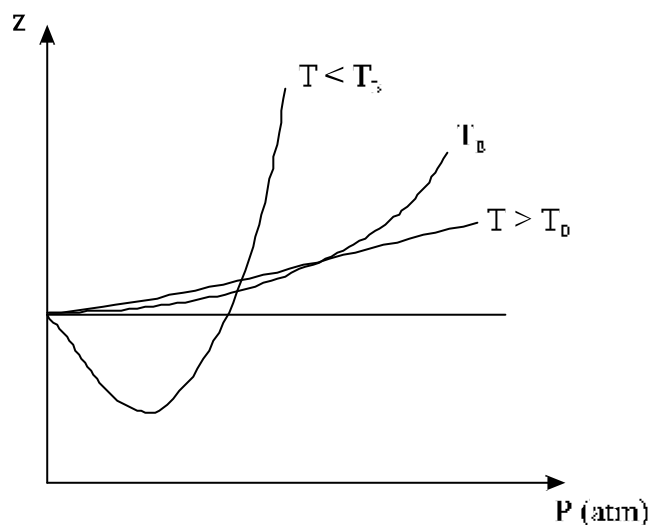
detta **equazione di stato di Van der Waals**.

Lo scostamento di un gas reale dal comportamento ideale può essere rappresentato dal **fattore di compressibilità** definito da

$$z = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$$

Per un gas ideale $z = 1$ per qualsiasi valore della pressione e della temperatura. Per un gas reale invece z dipende dalla pressione e dalla temperatura e può assumere valori maggiori o minori di uno.

Nella figura seguente è riportato il fattore di compressibilità in funzione della pressione per uno stesso gas a diverse temperature.



Si vede come per ogni gas esista una temperatura, chiamata **temperatura di Boyle T_B** , in cui a bassa pressione la tangente all'isoterma è parallela all'asse delle ascisse.

Si ha che:

- per $T = T_B$, il gas reale si comporta in modo ideale in un discreto intervallo di pressione;
- per $T < T_B$, z è minore di uno a basse pressioni. A queste pressioni prevale l'effetto delle forze attrattive intermolecolari sull'effetto del volume proprio delle molecole, mentre ad alte pressioni prevale l'effetto del volume proprio delle molecole e z è maggiore di uno;

- per $T > T_B$, l'energia cinetica media delle molecole è molto maggiore dell'energia di attrazione intermolecolare. La deviazione dal comportamento ideale è essenzialmente dovuta all'effetto del volume proprio delle molecole e z è maggiore di uno per qualsiasi valore della pressione.

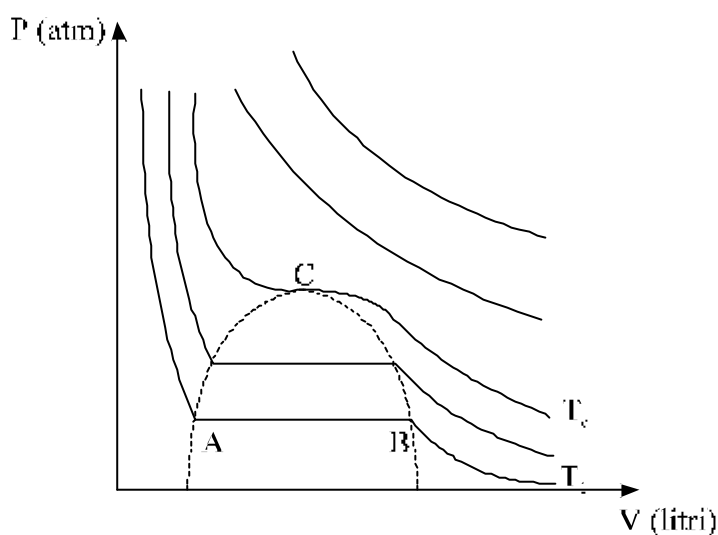
Inoltre si osserva che per un gas reale $z \rightarrow 1$ in due casi:

- per bassi valori della pressione, in quanto al diminuire della pressione il volume proprio delle molecole diventa trascurabile rispetto al volume del recipiente e le forze di attrazione intermolecolari decrescono rapidamente all'aumentare delle distanze intermolecolari;
- al crescere della temperatura, poiché l'energia cinetica diventa molto maggiore dell'energia potenziale di attrazione tra le molecole rendendo sempre più difficili le aggregazioni.

A parità di pressione e temperatura lo scostamento dal comportamento ideale aumenterà al crescere delle dimensioni delle molecole e delle forze di attrazione intermolecolari.

5.6 LA TEMPERATURA CRITICA IN RELAZIONE ALLE FORZE INTERMOLECOLARI.

Nella figura seguente è riportata, per un gas reale, la pressione in funzione del volume a diverse temperature.



Si ha che:

- A temperatura superiore a T_c , le isoterme hanno un andamento simile a quello di un gas ideale.
- A temperature inferiori a T_c , le isoterme si differenziano da quelle ideali per l'esistenza del fenomeno della liquefazione.
- Nell'isoterma a temperatura T_1 possiamo distinguere tre parti:
 - una parte a bassa pressione simile ad un ramo di iperbole equilatera, come richiesto dalla legge di Boyle;
 - una parte orizzontale AB;
 - una parte, al di là del punto A, rapidamente ascendente.

Se immaginiamo di comprimere il gas alla temperatura costante T_1 :

- nel punto B si ha l'inizio della liquefazione;
- da B ad A si ha una riduzione di volume per il passaggio della sostanza dalla fase gassosa alla fase liquida mentre la pressione resta costante. La pressione nel tratto AB è quella esercitata dal gas in equilibrio con il liquido alla temperatura T_1 . Questa pressione, come vedremo in seguito, è chiamata *tensione di vapore del liquido*;
- nel punto A la liquefazione è totale e a forti aumenti di pressioni corrispondono solo piccole variazioni di volume, in accordo con il fatto che il liquido è poco comprimibile.

Alla temperatura T_c l'isoterma presenta un flesso nel punto C. Questa temperatura è chiamata **temperatura critica**. Essa rappresenta *la temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare il gas qualunque sia la pressione alla quale il gas venga sottoposto*.

Il punto C è chiamato punto critico e la pressione ed il volume ad esso corrispondenti sono chiamati pressione e volume critici.

L'esistenza della temperatura critica per un gas reale può essere dedotta dalle proprietà matematiche dell'equazione di Van der Waals. Si può anche derivare la dipendenza delle variabili critiche, pressione, temperatura e volume, dalle costanti a e b dell'equazione, che sono a loro volta in relazione con le forze di interazione intermolecolari. Tuttavia, sulla base di semplici argomentazioni è possibile dedurre che l'esistenza di una temperatura critica è una necessaria conseguenza della non idealità dei gas.

A tal fine consideriamo un sistema gassoso costituito da N molecole sferiche soggette a mutua interazione. Le molecole possono essere considerate sferiche perché la geometria e la struttura interna delle molecole sono irrilevanti per una discussione degli aspetti qualitativi del fenomeno. L'energia totale del sistema è data dalla somma dell'energia cinetica, E_c , e dell'energia potenziale, E_p ,

$$E = E_c + E_p$$

Secondo la teoria cinetica, E_c è sempre positiva e direttamente proporzionale alla temperatura assoluta.

La natura non ideale del gas è riflessa nel termine E_p , che può essere considerato con buona approssimazione uguale alla somma dell'energia potenziale di interazione fra tutte le coppie di molecole.

Lo stato di aggregazione del sistema può essere caratterizzato mediante il rapporto fra l'energia cinetica ed il valore assoluto dell'energia potenziale

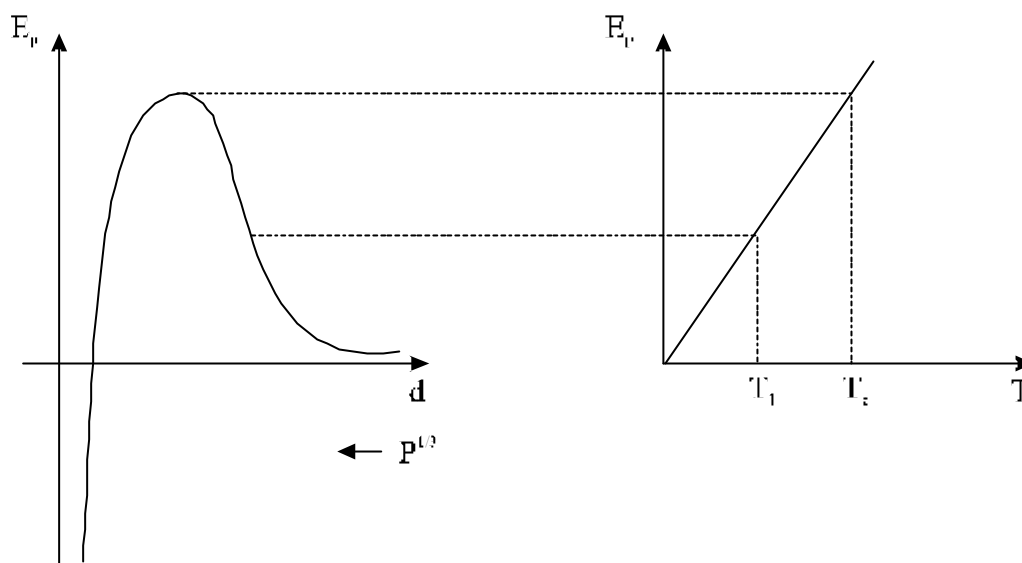
$$B = \frac{E_c}{|E_p|}$$

in cui si pone il valore assoluto dell'energia potenziale perché non si intende un valore fisico di energia potenziale, bensì di un aumento o diminuzione, perché essa può variare fra un minimo ed un massimo positivo o negativo.

Si ha che:

- quando $B \gg 1$, il sistema ha un tipico comportamento di un gas: l'energia cinetica traslazionale delle molecole prevale nettamente sull'energia potenziale di interazione. Ciò le molecole sono dotate di una velocità tale da vincere le forze attrattive, che tendono a portare il sistema in uno stato condensato;
- quando B è minore o circa uguale ad 1, le forze attrattive possono prevalere sul moto traslazionale e disordinato delle molecole in modo tale da determinare il passaggio allo stato liquido.

L'energia potenziale del sistema in funzione della distanza media fra coppie di molecole, riportata a sinistra della figura nella pagina seguente, ha un andamento analogo a quello della funzione di potenziale di Lennard-Jones. Sul lato destro è riportata l'energia cinetica in funzione della temperatura assoluta.



La distanza media fra le molecole, ad una determinata temperatura, è direttamente proporzionale alla radice cubica del volume e quindi inversamente proporzionale alla radice cubica della pressione:

- alla temperatura T_1 , si può perciò aumentare la pressione fino a far assumere a B un valore minore o circa uguale ad 1. Cioè il gas può liquefare con un semplice aumento di pressione;
- al di sopra della temperatura T_c è impossibile ottenere un valore di B minore di uno, comunque si vari la pressione, in quanto il valore assoluto massimo dell'energia attrattiva è minore dell'energia cinetica media data da $\frac{3}{2} \cdot K \cdot T_c$.

Quindi se la temperatura è maggiore della temperatura critica T_c , la sostanza può esistere solo allo stato gassoso.

La temperatura critica è tanto più elevata quanto più rilevanti sono le forze attrattive fra le molecole. Fra le molecole polari di acqua le forze attrattive sono rilevanti e la temperatura critica è di 647°K .

5.7 EFFETTI TERMICI NEI PROCESSI DI ESPANSIONE E COMPRESSIONE ADIABATICA DI UN GAS.

Per ogni gas esiste una temperatura al di sotto della quale si ha raffreddamento per espansione e riscaldamento per compressione ed al di sopra della quale un comportamento opposto. Questa temperatura è chiamata **temperatura di inversione** ed è uguale a circa sei volte la temperatura critica.

Se facciamo espandere un gas adiabaticamente, cioè senza scambio di calore con l'esterno ($\Rightarrow \Delta H = 0$), viene compiuto un lavoro contro le forze attrattive, che si oppongono all'aumento della distanza media intermolecolare. Questo lavoro $P \cdot \Delta V$ dovrà, per il principio di conservazione dell'energia, essere compiuto a spese dell'energia interna del gas

$$\Delta E = \Delta H - P \cdot \Delta V \quad \text{con} \quad \Delta H = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E + P \cdot \Delta V = 0$$

ed essendo $\Delta V > 0$, dovrà essere $\Delta E < 0$, cioè

$$\Delta E_c + \Delta E_p < 0$$

Si ha che:

- se il gas è ideale, $(\Delta E_p)_i = 0 \Rightarrow (\Delta E_c)_i < 0 \Rightarrow (\Delta T)_i < 0$, cioè il gas si raffredderà;

- se il gas è reale, a causa delle attrazioni intermolecolari, all'aumentare del volume, cioè della distanza tra le molecole, l'energia potenziale aumenterà, per cui si avrà $\left(\Delta E_p\right)_r > 0 \Rightarrow \left(\Delta T\right)_r < \left(\Delta T\right)_i$, cioè il gas si raffredderà più di quello ideale.

Se facciamo espandere un gas adiabaticamente senza lavoro esterno, ($\Rightarrow \Delta H=0$ e $P \Delta V=0$), si avrà

$$\Delta E = \Delta H - P \cdot \Delta V \quad \text{con} \quad \Delta H = 0 \quad \text{e} \quad P \cdot \Delta V = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \Delta E_p + \Delta E_c = 0$$

e quindi:

- se il gas è ideale, $\left(\Delta E_p\right)_i = 0 \Rightarrow \left(\Delta E_c\right)_i = 0 \Rightarrow \left(\Delta T\right)_i = 0$, cioè il gas non varierà la sua temperatura;
- se il gas è reale, a causa delle attrazioni intermolecolari, all'aumentare del volume, cioè della distanza tra le molecole, l'energia potenziale aumenterà, per cui si avrà $\left(\Delta E_p\right)_r > 0 \Rightarrow \left(\Delta E_c\right)_i < 0 \Rightarrow \left(\Delta T\right)_i < 0$, cioè il gas si raffredderà.

Chiaramente il processo di compressione fornisce risultati del tutto opposti a quelli che nel caso del processo di espansione.

LO STATO SOLIDO

6.1 PROPRIETÀ MACROSCOPICHE DEI SOLIDI.

Le proprietà macroscopiche più notevoli dei gas sono la compressibilità e la fluidità. La teoria cinetica molecolare spiega questo comportamento macroscopico sulla base di una rappresentazione microscopica, la cui principale caratteristica è il movimento caotico di molecole indipendenti, molecole che soltanto di rado esercitano una sull'altra forze di un certo rilievo.

Le più notevoli caratteristiche macroscopiche dei solidi cristallini sono, invece, la *rigidità*, l'*incompressibilità* e la *caratteristica geometria*. Per spiegare queste proprietà macroscopiche per mezzo della teoria atomica, è necessario introdurre il concetto di reticolo, cioè di una disposizione di atomi stabilmente ordinata, tenuta insieme da forze considerevoli.

Nei gas e nei solidi si verificano, pertanto, le situazioni estreme del comportamento molecolare. Nei primi, si ha il caos molecolare e forze molecolari trascurabili, negli altri, una disposizione ordinata in cui grandi sono le forze interatomiche.

Nell'ambito dello studio delle proprietà macroscopiche dei solidi, una prima distinzione va fatta fra:

- **solidi amorfi**, come il vetro, la gomma, il plexiglas e ogni altra sostanza plastica, che possiedono soltanto alcune delle proprietà meccaniche che di solito vengono associate al vocabolo “solido” e non si presentano in forme caratteristiche regolari. Essi sono *isotropi*, ossia le loro proprietà, come la resistenza meccanica, l'indice di rifrazione e la conducibilità elettrica, sono le stesse in tutte le direzioni. Si tratta di una caratteristica che esse hanno in comune con i liquidi e i gas. Inoltre le sostanze amorphe *non hanno punti di fusione ben definiti*.
- **solidi cristallini**, come il cloruro di sodio, lo zucchero e lo zolfo elementare, che non soltanto possiedono le proprietà della rigidità e dell'incompressibilità, ma si presentano in natura con forme geometriche caratteristiche. Essi sono *anisotropi*, ossia le loro proprietà meccaniche ed elettriche dipendono in generale dalla direzione lungo la quale esse vengono misurate. L'anisotropia dei cristalli è importante poiché essa, più di ogni altra proprietà macroscopica, fornisce una valida indicazione sull'esistenza di reticoli ordinati di atomi. Per di più i solidi cristallini *hanno un punto di fusione ben definito*; le proprietà meccaniche di un cristallo mutano soltanto di poco fino ad una certa temperatura, alla quale il cristallo fonde bruscamente, trasformandosi in un liquido.

Lo stato cristallino è facilmente riconoscibile in molti casi, in particolare nei minerali naturali. Gli angoli e le facce ben definite, caratteristiche dei cristalli di quarzo naturale, suggeriscono la considerazione che essi siano l'effetto dell'esistenza di un reticolo interno ordinato. Altre volte le sostanze solide si presentano sotto forma di polvere, zolle, agglomerati che somigliano, in molti casi a sostanze amorphe; ma se si esamina una singola particella al microscopio, è possibile distinguere gli angoli che sono caratteristici di un cristallo. È necessario perciò far attenzione a distinguere fra solidi *amorfi* e solidi *policristallini*. Tra questi ultimi vi sono singoli cristalli con i loro reticoli atomici ordinati, ma così piccoli da essere distinguibili soltanto con il microscopio. I metalli si presentano spesso nella condizione policristallina. I limiti dei singoli grani di un cristallo sono evidenti, anche se piuttosto irregolari. Poiché i singoli cristalli sono orientati a caso, un campione metallico può apparire isotropo anche se un cristallo singolo è anisotropo.

In generale, l'accrescimento lento da una soluzione, solo debolmente soprasatura, favorisce la formazione di cristalli grossi. I cristalli formati in laboratorio nel corso di precipitazioni sono invece molto piccoli, poiché essi spesso si formano rapidamente da soluzioni notevolmente soprasature. È possibile però migliorare la qualità di questi cristalli lasciandoli “maturare” in presenza della loro soluzione satura. Durante il processo di maturazione i cristalli imperfetti più piccoli, che sono relativamente instabili, tendono a sciogliersi, ed i cristalli più grandi, più stabili, tendono a crescere. Così, come risultato di un continuo ridisciogliersi e riprecipitare, un precipitato di materiale virtualmente amorfo può essere convertito in una sostanza policristallina.

La forma di un cristallo è caratteristica della sostanza di cui è formato, ma è anche soggetta a qualche influenza da parte delle condizioni di accrescimento. Inoltre l'influenza dell'ambiente può anche essere più determinante: i cristalli sotto l'azione di condizioni esterne, possono assumere numerose forme, ma gli angoli fra due facce caratteristiche sono sempre gli stessi; ciò deve essere determinato da una geometria fissa del reticolo stesso.

6.2 TIPI DI SOLIDI.

L'esistenza di un reticolo ordinato è responsabile di due delle proprietà macroscopiche caratteristiche dei solidi cristallini: l'anisotropia e la caratteristica geometria. Le caratteristiche più sottili dei solidi debbono, invece, essere in stretto rapporto con la natura delle forze che tengono insieme il reticolo del cristallo.

Di conseguenza, si ritiene utile distinguere tra

- *solidi ionici*,
- *solidi molecolari*,
- *solidi a struttura covalente*,
- *solidi metallici*,

e associare tutto un insieme di proprietà caratteristiche a ciascuno di questi tipi di legame. Lo scopo di questo sistema di classificazione è quello di fornire un criterio per riconoscere e sistemare somiglianze e differenze tra le proprietà dei vari solidi. Se certe proprietà macroscopiche possono essere associate a ciascuno di questi tipi di legame, si potrà eventualmente utilizzare il comportamento macroscopico come strumento diagnostico per determinare il tipo di legame esistente in nuove sostanze. Si deve ricordare, però, che tale schema di classificazione è alquanto arbitrario; possono esservi, infatti, sostanze che non sono chiaramente inseribili in nessuna delle quattro classi.

Cristalli ionici.

Nei cristalli ionici le unità ripetitive del reticolo sono frammenti cariche positivamente e negativamente disposti in modo che l'energia potenziale degli ioni nelle posizioni del reticolo è più bassa di quella corrispondente agli ioni separati (per il calcolo dell'energia reticolare dei cristalli ionici vedere il capitolo 3 a pag. 53). È importante notare che ogni ione di un dato segno occupa una posizione equivalente nel reticolo, e che nel cristallo non vi sono gruppi di atomi o molecole distinti. Infatti ogni ione di un dato segno è legato dalla forza coulombiana a tutti gli ioni di segno opposto nel cristallo. Si tratta di forze elettrostatiche, che sono molto più rilevanti delle normali forze di Van der Waals, per cui l'energia di legame è relativamente elevata.

I cristalli ionici tendono ad essere *duri e fragili*. Per deformare un cristallo ionico perfetto è necessario che due piani di ioni si spostino l'uno rispetto all'altro. A seconda della natura dei piani che si spostano e della direzione del movimento, uno spostamento può portare ioni della stessa carica l'uno vicino all'altro. Quando ciò si verifica le forze di coesione fra i due piani vengono sostituite da una forte repulsione coulombiana e ne risulta la frattura del cristallo. Vi sono comunque dei piani che possono essere spostati l'uno rispetto all'altro senza portare in opposizione ioni dello stesso segno. Lo spostamento di questi piani l'uno rispetto all'altro è il modo più facile per deformare il cristallo. Persino lungo questa direzione più favorevole la deformazione del cristallo richiede una forza elevata, poiché ogni movimento degli ioni l'uno rispetto all'altro trova resistenza nelle forze coulombiane che tendono a mantenere gli ioni nella posizione che essi hanno nel reticolo.

Un'altra caratteristica propria dei cristalli ionici è che essi sono *isolanti elettrici a bassa temperatura e buoni conduttori elettrici, se si trovano allo stato fuso*. Difatti nel cristallo perfetto, tutti gli ioni occupano posizioni ben definite; muovendosi dalla sua posizione nel reticolo attraverso il cristallo, un ione seguirebbe un cammino tortuoso che lo porta vicino a ioni della stessa carica. Nello stato liquido, invece, la disposizione degli ioni è più disordinata e meno densa e il loro moto sotto l'influenza di un campo elettrico è di gran lunga facilitato.

Cristalli molecolari.

Nei cristalli molecolari l'unità ripetitiva è un atomo o molecola chimicamente identificabile che non possiede una carica definita. La coesione di questi cristalli è una conseguenza delle forze di Van der Waals che sono di gran lunga più deboli delle forze di attrazione coulombiana fra due ioni e di conseguenza l'energia di legame dei cristalli molecolari è relativamente piccola.

Questi cristalli tendono ad essere *piuttosto volatili ed hanno punti di fusione e di ebollizione bassi*, poiché è necessaria poca energia per separare le singole molecole. La grandezza delle forze di Van der Waals può, però, variare considerevolmente, secondo il numero degli elettroni e la polarità delle molecole. Anche se è molto facile che un cristallo molecolare sia volatile, non tutti i cristalli molecolari lo sono.

I cristalli molecolari tendono in genere ad essere *teneri, compressibili e facilmente deformabili*. Anche queste proprietà sono una conseguenza di forze molecolari relativamente deboli e della loro natura non direzionale. Tutte le molecole non polari esercitano un'attrazione l'una sull'altra, la cui grandezza non è molto sensibile all'orientamento molecolare. Così due piani di un cristallo molecolare possono essere spostati l'uno rispetto all'altro senza una significativa diminuzione delle forze di attrazione fra esse. Poiché l'energia delle posizioni intermedie non è maggiore di quella delle posizioni stabili, la deformazione richiede poco dispendio di energia.

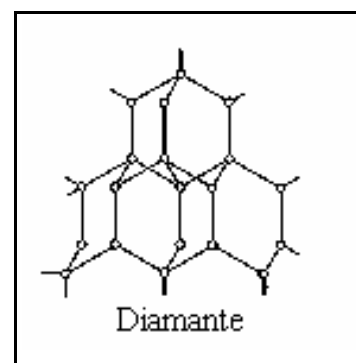
I cristalli molecolari sono, in genere, *buoni isolati elettrici*. Le molecole per sé stesse non hanno carica elettrica effettiva e non possono perciò trasportare l'elettricità. Inoltre il fatto che esistano molecole distinte porta con sé che gli elettroni tendono ad essere localizzati intorno ad un gruppo specifico di nuclei. Di conseguenza, non vi sono particelle cariche sia ioni che elettroni, libere di muoversi in un campo elettrico e capaci di condurre l'elettricità.

Solidi a reticolo covalente.

Nei solidi a reticolo covalente tutti gli atomi sono collegati da un sistema continuo di legami covalenti ben definiti a coppie di elettroni.

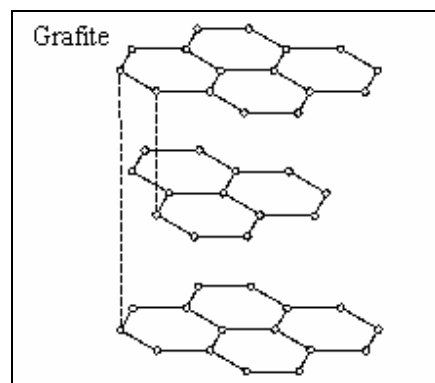
Un classico esempio di solido a struttura covalente è rappresentato dal *diamante*, in cui ogni atomo di carbonio forma legami covalenti con altri quattro atomi posti ai vertici di un tetraedro regolare: tutti gli atomi di carbonio sono legati fra loro mediante legami σ localizzati, formati per sovrapposizione degli orbitali ibridi sp^3 . La disposizione degli atomi di carbonio nel diamante è mostrata nella figura di lato. Essa può essere descritta come una struttura cubica a facce centrate (vedremo meglio il significato di tale struttura) con atomi di carbonio aggiuntivi situati a metà fra vertici alterni ed il centro del cubo.

Il solido deve essere considerato come una enorme molecola dato che la trama dei legami covalenti è estesa a tutto il solido. Ne deriva per questi cristalli un'elevata durezza ed un alto punto di fusione.



In alcuni cristalli vi sono reticoli covalenti infiniti bidimensionali.

L'esempio più noto è la struttura della *grafite*. Questa è una modificazione cristallina del carbonio, la cui struttura è determinata da una ibridizzazione sp^2 degli atomi di carbonio, anziché sp^3 come nel diamante. Ciascun atomo di carbonio è legato in modo covalente ad altri tre in modo tale che tutti gli atomi giacenti in un singolo piano sono collegati secondo una struttura a lamina. Nel cristallo di grafite, queste infinite lamine di atomi sono riunite in una struttura a strati nella quale le forze di attrazione tra i diversi strati sono del tipo Van der Waals. Tale struttura può essere descritta come una struttura esagonale regolare.



I solidi a reticolo covalente, come quelli ionici, sono *estremamente volatili e hanno punti di fusione molto elevati*. Inoltre sono tra le sostanze *più dure e più incompressibili*. Infatti in essi un atomo centrale stabilisce forti legami covalenti con i suoi vicini solo se essi occupano certe posizioni ben definite. Perciò qualunque deformazione notevole di un reticolo solido covalente implica la rottura di legami covalenti; ciò richiede notevoli quantità di energia.

Per quanto riguarda la volatilità e le proprietà meccaniche, i cristalli a reticolo covalente infinito sono molto simili ai solidi ionici. Perciò, il fatto che una sostanza sia molto dura ed abbia un punto di fusione e di ebollizione elevato, non dice quale tipo di legame esista nel cristallo. Si possono però usare le proprietà elettriche per distinguere tra solidi a reticolo ionico e solidi a reticolo covalente. Entrambi i tipi sono isolanti elettrici a bassa temperatura. Le sostanze ioniche diventano buone conduttrici dell'elettricità solo a temperature al di sopra del loro punto di fusione. La conducibilità di un solido a reticolo covalente è in generale molto piccola e, mentre essa può aumentare con il crescere della temperatura, non aumenta bruscamente se la sostanza viene fusa.

Cristalli metallici.

Nei solidi metallici gli atomi hanno un numero di coordinazione elevato e sono disposti come si disporrebbero delle sfere in modo da lasciare il minore volume vuoto possibile (impacchettamento compatto).

La struttura elettronica dei metalli differisce da quella delle altre sostanze nel fatto che gli elettroni di valenza degli atomi del metallo non sono localizzati in ciascun atomo, ma sono di proprietà generale del cristallo nel suo complesso: si può dire che un metallo è un insieme di ioni positivi immersi in un "mare" di elettroni mobili.

L'elevata *conduttività elettrica* dei metalli si spiega facilmente se gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi in un campo elettrico applicato. L'elevata *conduttività termica* dei metalli è anch'essa conseguenza degli elettroni liberi che possono acquistare elevata energia termica cinetica, muoversi rapidamente attraverso il cristallo e trasportare calore.

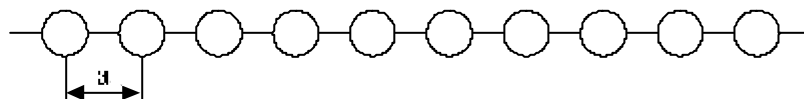
Poiché non vi sono legami localizzati altamente direzionali, un piano di atomi può essere spostato rispetto all'altro con dispendio di energia relativamente ridotto. Poiché gli elettroni di valenza non sono localizzati ed il legame metallico non è fortemente direzionale, non è necessario rompere completamente le forze di legame quando il cristallo viene piegato.

6.3 RETICOLI CRISTALLINI E CELLE ELEMENTARI.

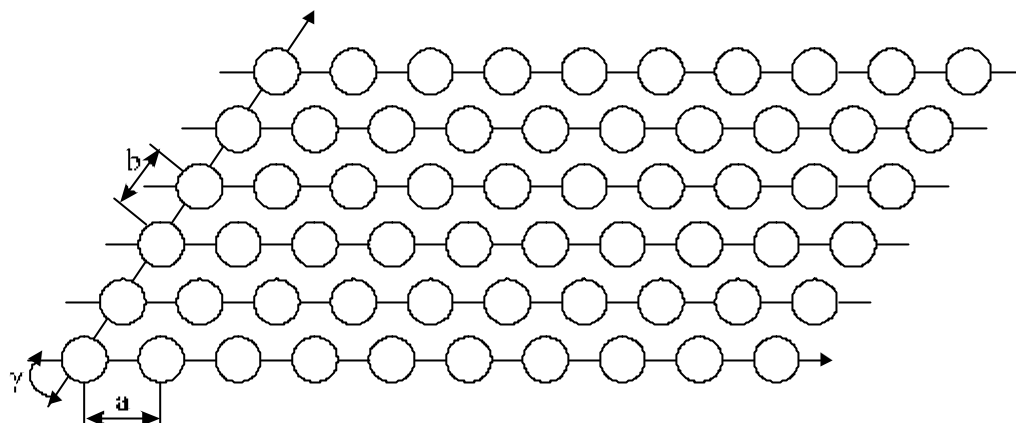
Il modo con cui si realizza la disposizione regolare degli atomi all'interno di un cristallo si chiama *struttura del cristallo*.

La disposizione regolare degli atomi in un cristallo si genera per ripetizione periodica tridimensionale di un'unità di base.

Si ha ripetizione periodica lungo una certa direzione quando un dato motivo si ripete identico per successivi spostamenti di lunghezza a lungo una direzione data. Un esempio di ripetizione periodica è riportato nella figura seguente: il filare dei motivi rappresentati definisce un **reticolo lineare**. Parametro del reticolo è la distanza elementare a , detto *periodo d'identità* lungo la direzione del filare.



Supponiamo ora che lo stesso motivo venga ripetuto periodicamente in due direzioni diverse, formanti un angolo γ fra loro, con successivi spostamenti di lunghezza a e b , rispettivamente. La disposizione risultante dei motivi così ripetuti è riportata nella figura seguente. Essa costituisce un **reticolo piano**: parametri di tale reticolo sono le due distanze elementari a e b , detti *periodi d'identità*, e l'angolo γ tra queste ultime.



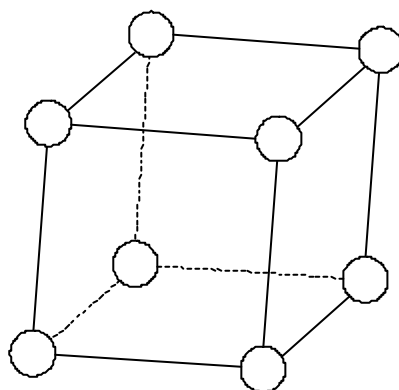
In modo analogo si avrà un reticolo spaziale quando il motivo si ripete periodicamente lungo le tre direzioni non complanari. I tre periodi d'identità a , b , c lungo le tre direzioni e gli angoli α (tra b e c), β (tra a e c), γ (tra a e b), costituiscono le *costanti reticolari* del reticolo spaziale. L'elemento di volume definito dagli spigoli a , b , c si chiama *cella elementare*.

6.4 LE STRUTTURE CRISTALLINE PIÙ COMUNI.

Esistono alcuni tipi di strutture che non soltanto hanno caratteristiche geometriche semplici, ma si presentano di frequente tra i cristalli naturali.

Reticolo cubico semplice.

Nella figura seguente è mostrata la cella elementare di un cristallo cubico semplice.

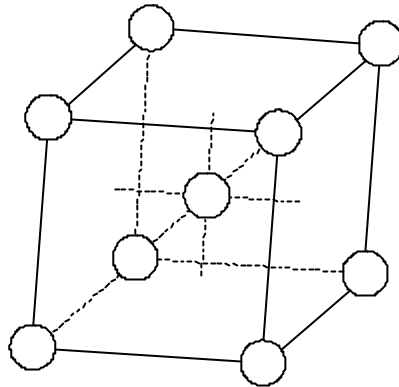


Per traslazione della cella nelle tre direzioni assiali si genera l'intero cristallo. Ogni atomo, situato ai vertici della cella cubica, è in comune con altre otto celle elementari contigue. Perciò nella cella elementare è contenuto $8/8=1$ atomo. Il numero di coordinazione è sei, cioè ogni atomo è a contatto con altre sei atomi.

La grande scarsità di esempi di strutture di questo tipo è molto probabilmente dovuta al fatto che nel reticolo viene lasciato molto spazio vuoto. Difatti se le sfere della figura venissero ingrandite in modo che si toccano, è facile rendersi conto che solo poco più della metà del volume della cella elementare è occupato dalle sfere.

Reticolo cubico a corpo centrato.

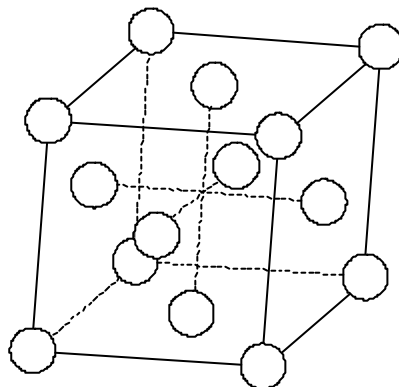
Nella figura seguente è mostrata la cella elementare di un reticolo cubico a corpo centrato.



Essa è costituita dagli atomi di un dato elemento posti ai vertici di un cubo e da un atomo dello stesso elemento posto al centro del cubo. Nella cella elementare sono contenuti due atomi, $8/8$ ai vertici e 1 al centro. Il numero di coordinazione di questa struttura è otto. L'atomo al centro della cella elementare è equidistante dagli otto atomi ai vertici del cubo. Tutti gli atomi della struttura hanno lo stesso intorno.

Reticolo cubico a facce centrate.

Nella figura seguente è mostrata la cella elementare di un reticolo cubico a facce centrate.



Essa è costituita dagli atomi di un dato elemento posti ai vertici di un cubo e da quattro atomi dello stesso elemento posti ciascuno al centro di una faccia del cubo. Nella cella elementare sono contenuti quattro atomi. Il numero di coordinazione di questa struttura è dodici.

6.5 DIFETTI IN STRUTTURE SOLIDE.

Nella trattazione finora fatta si sono tacitamente ammesse strutture reticolari perfette per i solidi cristallini. In realtà, i cristalli che si trovano in natura hanno un notevole numero di difetti. Questi difetti hanno una influenza importante e talvolta determinante sulle proprietà dei solidi.

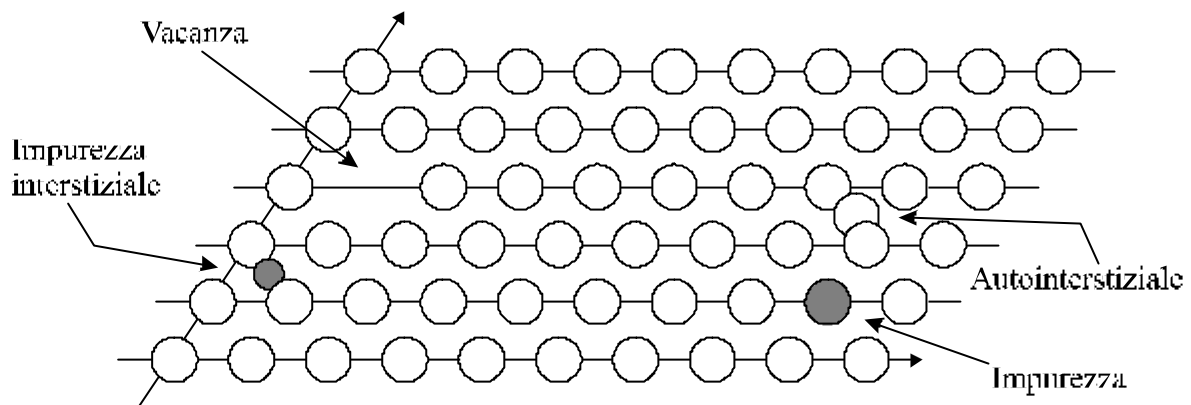
Imperfezioni del reticolo vengono classificate secondo le caratteristiche geometriche in:

- *difetti di punto*, che interessano soltanto uno o due siti del reticolo;
- *difetti di linea*, che sono alterazioni o spostamenti di una fila di siti reticolari;
- *difetti di piano*, che risultano quando un piano di siti è imperfetto.

Difetti di punto.

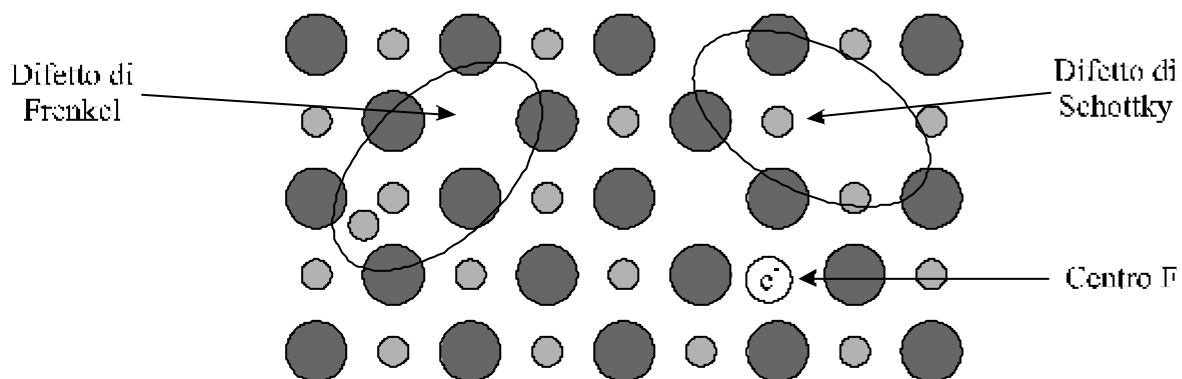
I due tipi più comuni di difetti di punto che si presentano in un cristallo di un solo tipo di atomi o molecole sono:

- se manca un atomo in un sito del reticolo, vi è una *lacuna*; un atomo fuori posto è chiamato *autointerstiziale*;
- un atomo estraneo che occupa un sito reticolare è chiamato *impurezza sostituzionale*, mentre un sito fuori posto è detto *impurezza interstiziale*.



Nei solidi ionici si riscontrano certi casi speciali di difetti di punto.

- *Difetti di Schottky*: una lacuna in un sito cationico è accompagnata spesso da una lacuna nel sito anionico vicino. Tali lacune accoppiate catione-anione mantengono la neutralità elettrica del cristallo; la loro formazione richiede un'energia relativamente piccola.
- *Difetto di Frenkel*: un catione abbandona la sua posizione nel reticolo ed assume una posizione interstiziale. Anche questo processo mantiene la neutralità elettrica globale. La formazione di tali difetti richiede un'energia relativamente piccola, se gli anioni sono grandi ed il catione è piccolo.
- *Centro F* (da *Farbe* che in tedesco significa "colore"): Una semplice lacuna anionica in un cristallo ionico genera un eccesso locale di carica positiva. Un elettrone può migrare a questo sito e venire legato, prendendo, in effetti, il posto dello ione negativo assente. La presenza di un certo numero di tali difetti conferisce colore al cristallo, altrimenti incolore.



Difetti di linea.

Esistono essenzialmente due tipi di difetti di linea:

- in una dislocazione a *cuneo* è presente un piano extra di atomi. Il resto del reticolo, lungo lo spigolo di questo piano è alternativamente compresso o espanso in modo da accoglierlo;
- in una dislocazione a *vite*, parte di un insieme di piani reticolari ha spostato una o più celle elementari rispetto ai loro piani reticolari vicini.

Difetti di piano.

L'interfaccia tra due microcristalli orientati in modo diverso è un esempio di difetto di piano o di superficie. Poiché i piani del reticolo di due tali microcristalli vicini tendono ad essere orientati a caso, gli atomi di superficie dei due cristalli avranno anch'essi un orientamento irregolare. Di conseguenza, vi sarà una regione di transizione tra i cristalliti, in cui la distanza atomica sarà irregolare.

6.6 LEGAMI METALLICI.

Vi sono due particolari caratteristiche significative che sono comuni a praticamente tutti gli atomi degli elementi metallici:

- le energie di ionizzazione degli atomi liberi degli elementi metallici e semimetallici sono generalmente piccole, quasi sempre meno di 220 kcal/mole, fatta eccezione per il mercurio, la cui energia di ionizzazione è 240 kcal/mole. Invece gli atomi dei non metalli hanno di solito energie di ionizzazione maggiori di 220 kcal/mole;
- il numero dei suoi elettroni di valenza è minore del numero dei suoi orbitali di valenza.

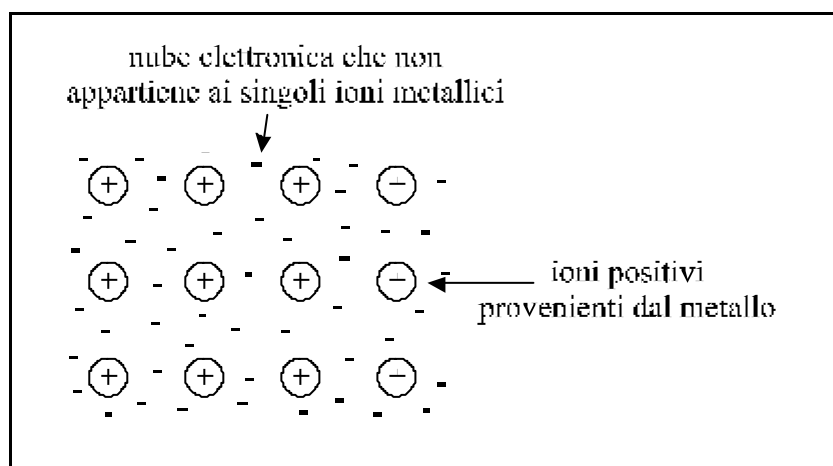
Si esaminino le conseguenze di queste caratteristiche per vedere come esse siano collegate con il legame metallico.

Una bassa energia di ionizzazione significa che un atomo ha una relativamente piccola attrazione per i suoi elettroni di valenza. Poiché la stabilità di un legame covalente deriva dall'abbassamento di energia potenziale di cui risentono gli elettroni di valenza quando si muovono sotto l'influenza di più di un nucleo, se ciascuno dei due atomi che vengono legati ha un'attrazione piuttosto piccola per gli elettroni, non ci si può aspettare un notevole abbassamento di energia dei loro elettroni di valenza nella molecola. Non si dovrebbe quindi essere sorpresi di trovare che gli atomi degli elementi metallici formano fra di loro legami a coppia di elettroni relativamente deboli.

Mentre l'interazione di un atomo metallico con un solo altro atomo spesso non porta ad un significativo abbassamento di energia, è possibile che una stabilità maggiore possa essere raggiunta se gli elettroni di valenza di un atomo si muovono sotto l'influenza di parecchi altri nuclei. La seconda caratteristica dei metalli, cioè meno elettroni di valenza di quanto non siano gli orbitali di valenza, rende possibile questo tipo di interazione.

Per i metalli si può ipotizzare una struttura formata da un insieme ordinato di "noccioli", cioè ioni positivi circondati da un "fluido" formato dagli elettroni di valenza di tutti gli atomi. Tali elettroni si disporranno nelle vicinanze delle cariche positive in zone ad energia via via crescente formando un reticolo più o meno mobile esteso su tutto il cristallo che lega gli ioni.

Molte proprietà fisiche dei metalli possono essere messe in relazione col tipo di struttura ipotizzata; ad esempio l'elevata conducibilità viene spiegata con la mobilità del reticolo elettronico.



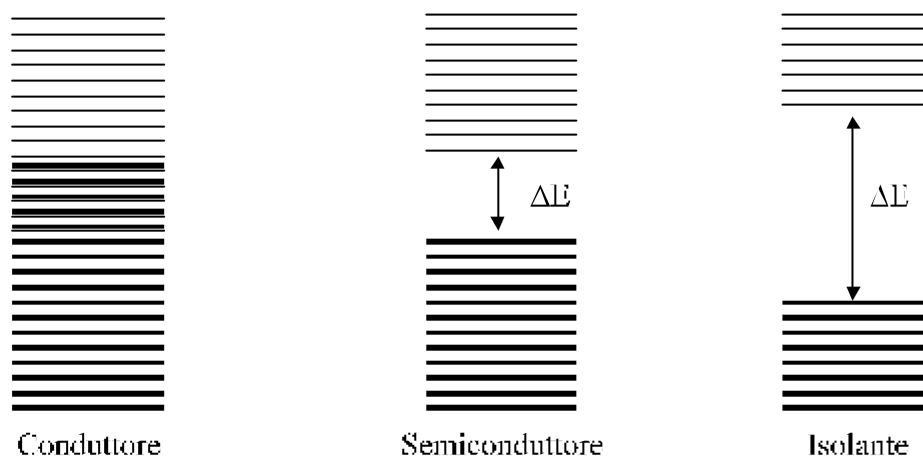
Modello a bande.

Quando più atomi isolati si sistemano ordinatamente in un reticolo cristallino, gli elettroni dei singoli atomi interagiscono tra loro in modo che, alla distanza di legame, ciascun sottolivello di ciascun atomo, modifica lievemente la sua energia.

Ad esempio se consideriamo la formazione della molecola Li_2 da due atomi di litio, possiamo osservare che portando gli atomi vicini, i livelli di energia degli elettroni atomici $2s$ si separano in due nuovi livelli, chiamati σ_{2s} e σ_{2s}^* , che corrispondono agli orbitali molecolari di legame e di antilegame. In Li_2 , entrambi gli elettroni occupano l'orbitale σ_{2s} , ma qualsiasi elettrone nell'orbitale σ_{2s} o σ_{2s}^* appartiene alla molecola nel suo complesso. D'altra parte, gli elettroni $1s$ sono fortemente localizzati vicino a particolari atomi, dato che la loro energia totale è minore di quella necessaria ad oltrepassare la barriera di energia potenziale che esiste fra i due atomi.

In generale, quando N atomi vengono avvicinati, vi sono N orbitali molecolari che derivano dalla sovrapposizione di orbitali $2s$ soltanto, e le energie di questi orbitali formano una banda di livelli molto vicini l'un l'altro. Altri orbitali si formano dalla sovrapposizione degli orbitali atomici $2p$, e le energie di questi si trovano pure in una densa banda unita senza interruzione alla banda formata dagli orbitali $2s$. Qualsiasi elettrone in uno di questi orbitali appartiene al cristallo nel suo complesso, e serve per tenere assieme molti nuclei.

Quindi a ciascun sottolivello degli atomi isolati corrisponderà nel cristallo una banda di livelli energetici molto vicini formata dall'insieme degli stessi sottolivelli degli atomi isolati. Dato il numero elevatissimo di atomi, le bande sono costituite da una serie così fitta di livelli da poter essere considerate continue.



Nei cristalli metallici costituiti da atomi con i livelli energetici più esterni parzialmente pieni, la banda di energia più esterna, detta *banda di valenza*, è soltanto parzialmente occupata da elettroni. Gli elettroni sono quindi in grado con pochissima energia di migrare attraverso il cristallo utilizzando la parte vuota della banda di valenza che si comporta come *banda di conduzione*. I solidi metallici sono pertanto buoni conduttori di elettricità.

Nei cristalli covalenti ed in quelli ionici gli atomi hanno i livelli energetici più esterni completamente pieni per cui la banda di valenza è completamente occupata da elettroni. La banda di energia immediatamente superiore a quella di valenza, detta banda di conduzione, è invece completamente vuota. Se la differenza di energia fra le due bande è molto elevata, gli elettroni non possono passare dalla banda di valenza a quella di conduzione ed in tal caso il solido si comporta da **isolante**. Se l'intervallo è modesto, il salto di qualche elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione diviene possibile ed il solido si comporta da **semiconduttore**.

Un aumento di temperatura da un lato aumenta il numero di elettroni capaci di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, dall'altro aumenta la vibrazione degli atomi nel reticolo che interferiscono con la migrazione degli elettroni nel reticolo. Il primo effetto prevale nei semiconduttori per cui la conduttività di questi ultimi aumenta al crescere della temperatura. Il secondo effetto prevale nei metalli la cui conduttività diminuisce al crescere della temperatura.

6.7 CENNI SULLO STATO VETROSO.

Alcuni liquidi, a causa della loro elevata viscosità, a temperature prossime a quella di fusione, se raffreddati con velocità sufficientemente elevata, mantengono “congelata” una struttura per molti aspetti analoga a quella dei liquidi di partenza ossia, pur mantenendo una struttura disordinata tipica dei liquidi, assumono un volume proprio tipico dei solidi. Tale struttura, nota come **stato vetroso**, è instabile perché può diminuire la sua energia libera trasformandosi in un sistema cristallino.

Il vetro, pertanto, è un solido amorfo che non presenta un ordine ripetitivo regolare delle particelle che lo costituiscono. Il comune vetro è ottenuto dalla fusione di una miscela di silice SiO_2 , carbonato di calcio CaCO_3 e carbonato di sodio Na_2CO_3 . Durante la fusione queste sostanze reagiscono dando origine ad un liquido di elevata viscosità costituito da ossianioni polimerici del silicio e ioni calcio Ca^{++} e sodio Na^+ . A causa dell'elevata viscosità e della complessità della struttura cristallina dei composti ionici formati da tali ioni, questo liquido per raffreddamento “congela” in una struttura vetrosa.

Capitolo 7

LE TRASFORMAZIONI DI FASE ED I RELATIVI EQUILIBRI

Le proprietà fisiche delle sostanze, e le loro trasformazioni nei tre stati della materia, influenzano la vita di tutti i giorni. Uno dei risultati migliori in chimica consiste nel capire cosa determina queste proprietà. Da questo studio si ricaverà una più completa conoscenza della struttura della materia e si comprenderà come gli scienziati siano stati capaci di costruire strutture chimiche con le proprietà previste e desiderate.

Precedentemente abbiamo discusso le proprietà fisiche dei gas; adesso indagheremo sulle proprietà fisiche dei liquidi e dei solidi ed in particolare vedremo cosa succede quando le sostanze passano da uno stato della materia ad un altro.

7.1 CARATTERISTICHE DEI LIQUIDI E DEI SOLIDI.

Quando abbiamo studiato le leggi che regolano il comportamento fisico dei gas, non è stato accennato alla necessità di specificare le loro composizioni chimiche. Questo perché le proprietà fisiche dei gas sono virtualmente indipendenti dalla loro costituzione chimica.

In contrasto ai gas, le proprietà fisiche dei liquidi e solidi variano fortemente da sostanza a sostanza. Alcuni liquidi evaporano facilmente, mentre altri non sembrano evaporare per nulla. Alcuni solidi sono estremamente duri e hanno punti di fusione molto alti, mentre altri si rompono facilmente e fondono a bassa temperatura.

Nei liquidi e nei solidi le particelle sono molto più vicine di quanto non avvenga nei gas. Le forze attrattive fra le molecole, chiamate attrazioni intermolecolari, diventano tanto più forti quanto più piccola è la distanza fra esse. Gli stessi tipi di attrazioni intermolecolari che sono uniformemente deboli nei gas, sono molto più forti nei liquidi e nei solidi e giocano un ruolo dominante nel controllo delle loro proprietà fisiche. In ambedue gli stati le forze attrattive mantengono questo tipo di impacchettamento anche quando la sostanza viene trasferita da un recipiente a un altro. Quindi, il volume di un liquido o di un solido è indipendente dalla grandezza del recipiente che lo contiene. Tuttavia, una delle differenze più grandi fra un solido e un liquido è che in un solido le particelle sono più o meno rigidamente collocate in un determinato posto, mentre in un liquido possono muoversi. Così un solido mantiene la sua forma, mentre il liquido assume la forma del recipiente.

Consideriamo alcune proprietà generali di liquidi e solidi, che sono correlate con il modo in cui le loro particelle sono disposte.

- **Incomprimibilità.**

Il fatto che nei liquidi e nei solidi le particelle sono abbastanza impaccate, porta altre conseguenze. Una di queste è che liquidi e solidi sono praticamente *incomprimibili*: i loro volumi non variano in modo sensibile per applicazioni di pressione. La ragione di ciò è che vi sono pochi spazi vuoti nei quali le particelle possono essere compresse. (Questo è marcatamente diverso da quanto si riscontra per i gas, che sono molto comprimibili, dato il grande spazio vuoto esistente fra le molecole).

- **Diffusione.**

La diffusione è un'altra proprietà che varia in funzione dello stato della materia. Avviene rapidamente nei gas, lentamente nei liquidi e quasi per nulla nei solidi. Nei gas le molecole possono diffondere rapidamente perché possono muoversi percorrendo distanze relativamente grandi, anche tenendo conto delle varie collisioni: il loro movimento da un posto a un altro non risulta fortemente impedito. Nei liquidi, invece, una data molecola, muovendosi, provoca molte collisioni e quindi impiega un tempo maggiore per spostarsi da un posto a un altro. Nei solidi la diffusione, a temperatura ambiente, può essere considerata praticamente inesistente, dato che le particelle dei

solidi sono tenute abbastanza ferme in un posto. Ad alta temperatura, comunque, le particelle del solido talvolta hanno energia cinetica sufficiente da farle oscillare tanto da potersi scambiare. Infatti la diffusione dello stato solido ad alta temperatura è usata nella produzione di transistor.

- **Tensione superficiale.**

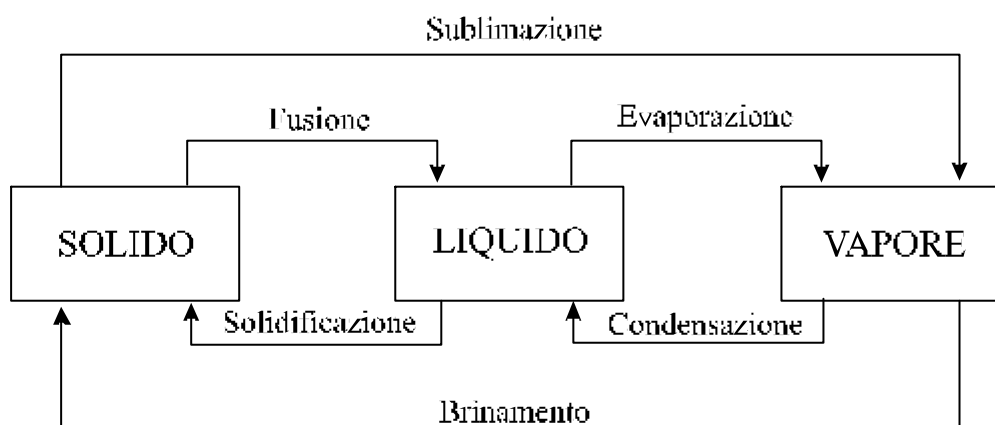
Un fenomeno caratteristico dello stato liquido è la tensione superficiale. Il fenomeno è causato dalla differenza fra le attrazioni esercitate dalle molecole situate sulla superficie del liquido e quelle delle molecole all'interno. Una molecola all'interno del liquido è circondata completamente da altre molecole, quindi subisce attrazioni praticamente identiche in tutte le direzioni. Una molecola posta sulla superficie, invece, subisce attrazioni laterali e verso l'interno, ma non dalla parte superiore. Così le attrazioni subite non risultano uniformi, anzi avvengono soltanto nella direzione che favorisce per il liquido l'occupazione del recipiente. Come risultato, si ha che l'intera superficie del liquido subisce un'attrazione verso il centro che crea qualcosa simile a una "pelle". La tensione superficiale è responsabile della tendenza dei liquidi di formare goccioline sferiche.

- **Evaporazione.**

Una delle più importanti proprietà dei liquidi è la loro tendenza a evaporare. Come nei gas le molecole hanno energie diverse, così si comportano in modo analogo nei liquidi; alcune hanno energia cinetica bassa e si muovono molto lentamente, mentre altre, con energia cinetica elevata, hanno una velocità molto alta. Se una di queste molecole con alta velocità raggiunge la superficie, e se ancora ha sufficiente energia, può essere capace di sfuggire alle attrazioni di chi la circonda. Quando questo succede, si dice che la molecola è passata allo stato gassoso o di vapore: è evaporata.

7.2 CAMBIAMENTI DI STATO ED EQUILIBRIO DINAMICO.

Un cambiamento di stato avviene quando una sostanza viene trasformata da uno stato fisico a un altro. I possibili cambiamenti di stato sono sintetizzati nella figura seguente.



Una delle cose più interessanti dei cambiamenti di stato è che a una particolare temperatura essi tendono a raggiungere una condizione chiamata *equilibrio dinamico*.

Energetica delle trasformazioni di fase.

I sistemi che saranno esaminati sono costituiti da materiali puri che possono subire trasformazioni in solido, liquido, gas e viceversa, mediante appropriata modificazione dell'ambiente circostante.

La quantità di calore assorbito nell'evaporazione di una mole di liquido è molto importante, poiché è una misura dell'energia potenziale intermolecolare. Un modo di descrivere questo processo energetico, che ha il vantaggio di sottolineare la trasformazione che si verifica nel sistema, è quello di utilizzare la funzione di stato entalpia. La quantità di calore assorbita da sistema in ogni trasformazione a pressione costante è chiamata *variazione di entalpia* del

sistema ed è simbolizzata da ΔH . Se un sistema assorbe calore, la sua entalpia aumenta e ΔH è un numero positivo; se il sistema sviluppa calore, la sua entalpia diminuisce e ΔH è un numero negativo; così l'entalpia può essere pensata come una specie di contenuto di calore del sistema.

Nel processo di sublimazione è necessario fornire calore al sistema per vincere le forze attrattive tra le molecole nello stato solido; la quantità di calore assorbita dal sistema se una mole di solido sublima è nota come *entalpia di sublimazione*, ΔH_{sub} .

In stretto rapporto con le entalpie di sublimazione e di vaporizzazione è l'*entalpia di fusione*, calore assorbito quando una mole di solido si trasforma in liquido a pressione costante

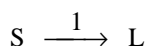
Si noti che la trasformazione diretta solido-vapore è equivalente alla fusione del solido seguita dall'evaporazione del liquido. Poiché le condizioni finali ed iniziali del sistema sono le stesse, i valori di ΔH per i due processi devono essere uguali, cioè:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

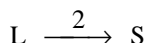
Per una data sostanza, ΔH_{fus} è sempre molto minore di ΔH_{vap} . Si è notato, infatti, che in un liquido le molecole sono impacchettate più liberamente che in un solido. Questa piccola diminuzione della densità attenua l'effetto delle forze di attrazione tra le molecole; di conseguenza è necessaria una quantità relativamente piccola di energia per trasformare un solido in liquido. L'evaporazione di un liquido separa completamente le molecole riducendo così a zero le forze d'attrazione tra di esse. L'evaporazione produce un mutamento ben più profondo della fusione nell'intorno molecolare, e di conseguenza ΔH_{vap} è più elevato di ΔH_{fus} .

Equilibrio solido-liquido (fusione e solidificazione).

Consideriamo la trasformazione di una sostanza dallo stato solido S allo stato liquido L



Lo stato liquido può esistere in un numero di configurazioni maggiori che lo stato solido, in quanto le particelle possono occupare posizioni diverse le une rispetto alle altre. Ne segue che lo stato liquido ha una probabilità di esistenza maggiore dello stato solido e quindi è più disordinato. La trasformazione, avvenendo con un aumento di entropia ($\Delta S = S_L - S_S > 0$), dovrebbe essere spontanea. D'altra parte la trasformazione di una sostanza dallo stato liquido allo stato solido



avvenendo con diminuzione di entalpia ($\Delta H = H_S - H_L < 0$), dovrebbe anch'essa essere spontanea.

Per stabilire verso quale stato il sistema evolverà spontaneamente, definiamo la funzione **Energia libera G** tale che si abbia:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Poiché una trasformazione che avviene con diminuzione di entalpia $\Delta H < 0$ e con aumento di disordine $\Delta S > 0$ è comunque spontanea, dalla relazione scritta si ricava che *a temperatura costante per una trasformazione spontanea deve essere*

$$\Delta G < 0$$

Dalla definizione di energia libera si vede che esiste una sola temperatura al di sopra della quale $\Delta G > 0$ e al di sotto della quale $\Delta G < 0$, se consideriamo trascurabili le variazioni di ΔH e ΔS sia durante la trasformazione sia con la temperatura. Definiamo tale temperatura, **temperatura di fusione T_f** , alla quale sarà

$$\Delta G = \Delta H - T_f \cdot \Delta S = 0$$

A questa temperatura il solido ed il liquido coesistono poiché la tendenza del sistema ad evolvere verso lo stato di minore entalpia (solido) è perfettamente bilanciata dalla tendenza del sistema ad evolvere verso lo stato più disordinato (liquido) ossia

$$\Delta H = T_f \cdot \Delta S$$

e diremo che *il sistema è in equilibrio dinamico*. Cioè la velocità con cui particelle di solido passano allo stato liquido è uguale a quella con cui particelle di liquido passano allo stato solido.

Poiché le variazioni di entropia connesse con la trasformazione solido-liquido sono dello stesso ordine di grandezza per tutte le sostanze, le sostanze con calore di fusione elevato avranno anche temperatura di fusione elevate (ciò lo capiremo meglio a proposito delle curve di riscaldamento).

Tenuto conto che il passaggio di stato solido-liquido avviene a temperatura costante ($\Delta E_c=0$), si ottiene

$$T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{\Delta E_p + P \cdot \Delta V}{\Delta S}$$

e poiché per quasi tutte le sostanze il liquido ha densità minore del solido $d_L < d_s$, un aumento di pressione sul sistema comporta un aumento della temperatura di fusione T_f ($\Delta V > 0$).

Per l'acqua, invece, è $d_L > d_s$, $\Delta V < 0$, e quindi un aumento della pressione comporta una diminuzione di T_f . Comunque poiché la variazione di volume ΔV è molto piccola in tutti i casi (le densità dei liquidi differiscono poco da quelle dei rispettivi solidi) a grandi variazioni di pressione, corrispondono sempre piccole variazioni di temperatura di fusione.

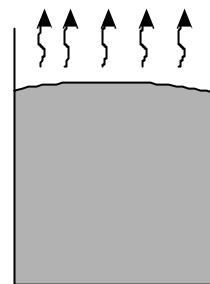
Equilibrio liquido-vapore (evaporazione e condensazione).

Consideriamo un recipiente contenente una sostanza molecolare allo stato liquido, si osserva che se il recipiente è lasciato aperto il livello del liquido si abbassa progressivamente nel tempo.

Ciò è dovuto alla trasformazione spontanea del liquido in vapore che si disperde nell'ambiente esterno. La variazione di energia libera connessa con questa trasformazione è

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \cdot \Delta S_v$$

La variazione di entropia ΔS_v , è, in questo caso, molto grande perché non c'è limite per il volume occupato dal vapore ($\Delta S \rightarrow \infty$). Ne segue che, malgrado il fenomeno sia endotermico, cioè avvenga con $\Delta H > 0$, la variazione di energia libera sarà minore di zero ad ogni temperatura e resterà tale fino alla completa evaporazione del liquido. Dunque *se il recipiente che contiene il liquido è aperto, l'unica trasformazione possibile è liquido \rightarrow vapore* (non è possibile la trasformazione inversa) *qualunque sia T*. Al variare di T varierà solo la velocità di evaporazione.



La velocità v con cui il liquido evapora è proporzionale al numero di molecole che urtano la superficie libera del liquido con energia cinetica maggiore dell'energia ΔH_v necessaria a rompere i legami fra le molecole nel liquido. Il numero di molecole per unità di superficie che urtano la superficie libera del liquido nell'unità di tempo è proporzionale alla concentrazione molare, cioè al rapporto $c_l = \frac{n_l}{V^*}$, dove n_l è il numero di molecole di liquido e V^* il volume nel quale si possono muovere, e alla componente lungo l'asse z della velocità media delle molecole \bar{v}_z . Poiché anche nei liquidi, come nei gas, esiste una distribuzione di energia cinetica fra le molecole, il numero di molecole che possiede energia cinetica maggiore del valore ΔH_v è esprimibile come

$$n_v = n_l \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right)$$

In definitiva si avrà che la *velocità di evaporazione* è data da

$$v_e = A \cdot \bar{v}_z \cdot c_l \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right)$$

Si vede come un liquido evapora tanto più rapidamente:

- quanto più piccolo è il ΔH_v (liquido più volatile), cioè quanto più sono deboli le forze di attrazione intermolecolari;
- quanto più grande è la superficie superiore A del liquido.

Poiché evaporano le molecole che hanno energia cinetica superiore al ΔH_v , le molecole che restano nel recipiente si trovano mediamente ad un livello energetico più basso, cioè il liquido tenderebbe a raffreddarsi se non potesse assorbire calore dall'esterno.

Infatti per il principio di conservazione dell'energia si ha:

$$Q = \Delta H_v = \Delta E + P \cdot \Delta V = \Delta E_c + \Delta E_p + P \cdot \Delta V$$

quindi se il recipiente che contiene il liquido è isolato termicamente dall'ambiente esterno ($Q=0$), all'aumento di energia necessario all'evaporazione ($\Delta E_p + P \Delta V > 0$) corrisponde una diminuzione di energia cinetica delle molecole ($\Delta E_c < 0$) ed il liquido si raffredda: pertanto la velocità di evaporazione diminuisce.

Il liquido per evaporare a temperatura costante ($\Delta E_c = 0$), deve assorbire dall'ambiente esterno una quantità di calore Q pari all'aumento dell'energia potenziale ($\Delta E_p > 0$) dovuto all'allontanamento delle molecole ed al lavoro contro la pressione esterna dovuto all'aumento di volume del sistema ($P \Delta V > 0$). Alcuni liquidi molto volatili, come il cloruro di etile, durante l'evaporazione possono dare una sensazione di freddo alla pelle e sono utilizzati come anestetici locali.

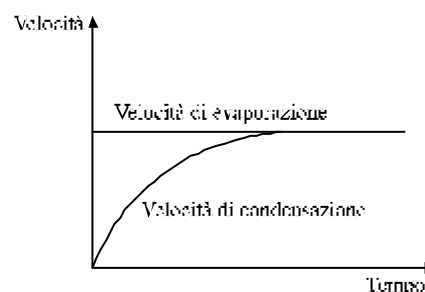
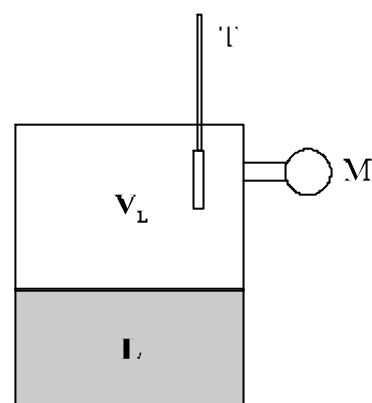
Consideriamo ora lo stesso liquido posto in un recipiente ermeticamente chiuso e mantenuto a temperatura costante T , sul manometro M si legge una pressione che aumenta nel tempo sino a raggiungere un valore che non varia se la temperatura rimane costante.

La pressione registrata dal manometro è dovuta agli urti delle molecole che evaporano dal liquido con velocità v_e che, essendo $T = \text{costante}$, è costante nel tempo. Le molecole di vapore, poiché hanno a disposizione un volume limitato, urtano contro le pareti del recipiente e contro la superficie del liquido.

Tutte quelle che urtano contro la superficie del liquido, a causa delle forze di attrazione delle molecole superficiali, condensano. La *velocità di condensazione* v_c dipende dal numero di urti nell'unità di tempo per unità di superficie. Essendo il numero di urti proporzionale alla concentrazione di molecole nel vapore c_v , e alla componente lungo l'asse z della velocità media delle molecole \bar{v}_z , in definitiva si ha:

$$v_c = A \cdot \bar{v}_z \cdot c_v$$

La concentrazione c_v delle molecole nel vapore cresce nel tempo a partire da un valore zero, per cui la velocità di condensazione aumenta nel tempo. Aumentando la velocità di condensazione, essa diventa uguale alla velocità di evaporazione. In questo momento, il numero di molecole che entrano e che lasciano la fase vapore per unità di tempo è lo stesso: la concentrazione delle molecole nel vapore non può ulteriormente aumentare e di conseguenza la pressione del vapore cessa di aumentare e rimane costante (il vapore si dice *saturo*). Se il sistema viene lasciato indisturbato a temperatura costante, l'evaporazione e la condensazione continuano con uguali velocità e la pressione del vapore rimane immutata. Si tratta, quindi, di una situazione di equilibrio tra le due fasi. Si noti in particolare che, all'equilibrio l'evaporazione e la condensazione non cessano, ma la costanza della pressione di vapore di equilibrio è una conseguenza di questi processi opposti che procedono a uguali



velocità. Si dice quindi che l'equilibrio di fase ha natura dinamica.

Il volume a disposizione di ciascuna molecola diminuisce al crescere del numero di molecole di vapore, la variazione di entropia ΔS_v , quindi, nel tempo diventa sempre più piccola. Ne segue che il prodotto $T \Delta S_v$, ad un certo istante, diventa uguale a ΔH_v e il sistema è in equilibrio dinamico

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \Delta S_v = 0$$

Se la temperatura del sistema e/o il volume a disposizione del vapore aumentano, il termine $T \Delta S_v$ aumenta, superando il termine ΔH_v . Si avrà di nuovo $\Delta G_v < 0$ ed un'ulteriore quantità di liquido passa allo stato vapore con conseguente diminuzione di ΔS_v . Quando il $T \Delta S_v$ diventa uguale al ΔH_v , si ripristinano le condizioni di equilibrio dinamico $\Delta G_v = 0$. Se viceversa la temperatura e/o il volume del vapore diminuiscono, per ripristinare le condizioni di equilibrio altro vapore deve condensare.

Quando il sistema ha raggiunto le condizioni di equilibrio

$$v_e = v_c$$

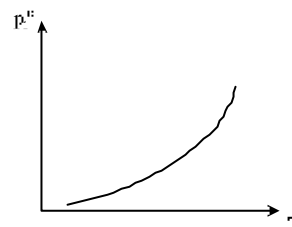
la pressione segnata dal manometro non varia ulteriormente e prende il nome di **pressione di vapore saturo o tensione di vapore** p_l^0 . In particolare eguagliando le espressioni delle due velocità (di evaporazione e di condensazione) ed assumendo che il vapore si comporti idealmente, si ha:

$$\begin{cases} v_e = A \cdot \bar{v}_z \cdot c_l \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right) \\ v_c = A \cdot \bar{v}_z \cdot c_v = A \cdot \bar{v}_z \cdot \frac{p_l^0}{R \cdot T} \end{cases} ; \quad v_e = v_c \quad \Rightarrow \quad c_l \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right) = \frac{p_l^0}{R \cdot T}$$

$$\Rightarrow \quad p_l^0 = R \cdot T \cdot c_l \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right) \quad \text{se } T < T_C$$

in cui la concentrazione del liquido c_l non varia al variare della quantità di sostanza che è evaporata.

Dall'espressione trovata per la tensione di vapore si vede come essa varia con la temperatura in maniera esponenziale. Poiché a temperature superiori alla temperatura critica T_C non può esistere lo stato liquido, per temperature $T > T_C$ non può esistere l'equilibrio dinamico liquido \leftrightarrow vapore. La funzione $p^0 = f(T)$ ha quindi significato solo per temperature minori di T_C . Per temperature $T > T_C$ la pressione P segnata dal manometro aumenta con la temperatura, ma secondo le leggi dello stato gassoso ($P V = n R T$).



È inoltre importante osservare la dipendenza della pressione di vapore dal volume. Si supponga a tal fine che il sistema liquido-vapore sia all'equilibrio in un cilindro chiuso da un pistone mobile. Cosa avverrà se si innalza improvvisamente il pistone e si aumenta leggermente il volume del cilindro mantenendo costante la temperatura del sistema?. Come effetto immediato si ha diminuzione della pressione del vapore e il sistema non è più all'equilibrio. Poiché vi sono meno molecole di vapore per unità di volume, il numero degli urti per unità di tempo con la superficie del liquido è inferiore e diminuisce la velocità di condensazione. Tuttavia la velocità di evaporazione non cambia, poiché l'espansione non altera in nessun modo lo stato del liquido. Così, come conseguenza della perturbazione si ha che la velocità di evaporazione ancora una volta è maggiore di quella di condensazione; condizione che provocherà inevitabilmente un aumento del numero delle molecole nel vapore, una conseguente eguaglianza tra velocità di condensazione e di evaporazione ed il ripristino dell'equilibrio di fase.

Si sottoponga ora il sistema, inizialmente all'equilibrio, a una improvvisa diminuzione di volume. Questo comporta un aumento di concentrazione delle molecole del vapore ed un conseguente aumento della velocità di

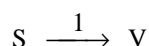
condensazione. Ancora una volta, la velocità di evaporazione rimane invariata. Se la velocità di condensazione è maggiore di quella di evaporazione, il numero di molecole di vapore diminuisce fino a che la velocità dei processi opposti si uguagliano e l'equilibrio viene ripristinato. Così, indipendentemente dalla direzione in cui si sposta il sistema, esso ritorna da solo allo stato di equilibrio.

Si noti in particolare che, all'equilibrio, la pressione del vapore è data dall'eguaglianza delle velocità di condensazione e di evaporazione e che la velocità di evaporazione, determinata soltanto dalla frazione di molecole che hanno energia sufficiente ad abbandonare il liquido, è sempre costante a temperatura costante. Pertanto, *ad una certa temperatura, la pressione di vapore di equilibrio è sempre la stessa, indipendentemente dalla direzione seguita dal sistema per raggiungere l'equilibrio stesso; quindi la pressione di vapore è indipendente dal volume.*

In realtà tale affermazione va presa con molta cautela, nel senso che la pressione di vapore è sì indipendente dal volume, tuttavia ciò è vero sempre che il volume sia compreso entro limiti di variazione ben determinati: il limite inferiore di variazione del volume è fornito dalla compressibilità del liquido; il limite superiore è dato dalla rarefazione del vapore.

Equilibrio solido-vapore (sublimazione e brinamento).

Consideriamo la trasformazione di una sostanza dallo stato solido S allo stato di vapore V



la variazione di energia libera ΔG_s connessa con questa trasformazione è

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_s$$

La variazione di entropia ΔS_s è, in questo caso, ancora maggiore che nel caso dell'evaporazione, in quanto lo stato iniziale è più ordinato. Ne segue che, nonostante la trasformazione avvenga con un aumento di entalpia ($\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$) maggiore che nel caso dell'evaporazione, la variazione di energia libera è, in questo caso, minore di zero ad ogni temperatura e resterà tale fino alla scomparsa del solido.

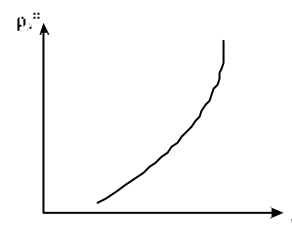
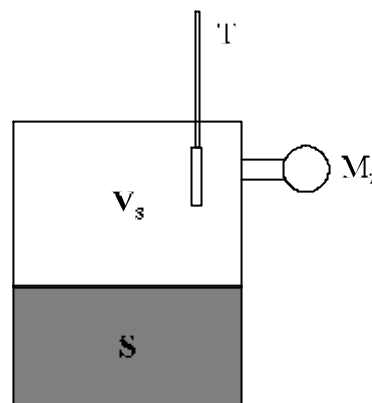
Le molecole di un solido vibrano intorno alle loro posizioni fisse del reticolo cristallino. Poiché l'energia termica è distribuita secondo la distribuzione di Boltzmann sulla superficie del solido, alcune molecole vibrano con energia superiore a quella necessaria ΔH_s a rompere i legami e passare allo stato di vapore.

Se la sublimazione avviene in un recipiente ermeticamente chiuso contenente una sostanza allo stato solido, come nel caso dell'evaporazione, dopo un certo tempo la velocità di brinamento diventa uguale a quella di sublimazione e il sistema raggiunge una condizione di equilibrio dinamico.

La pressione del vapore p_s^0 (segnata dal manometro M_2) in queste condizioni, rappresenta la *tensione di vapore del solido* e cresce con la temperatura secondo la relazione:

$$p_s^0 = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{R \cdot T}\right)$$

In particolare si osserva che, essendo $\Delta H_s > \Delta H_v$, la pendenza della curva di variazione di p_s^0 con la temperatura è maggiore nel caso di un solido rispetto a quella relativa ad un liquido.



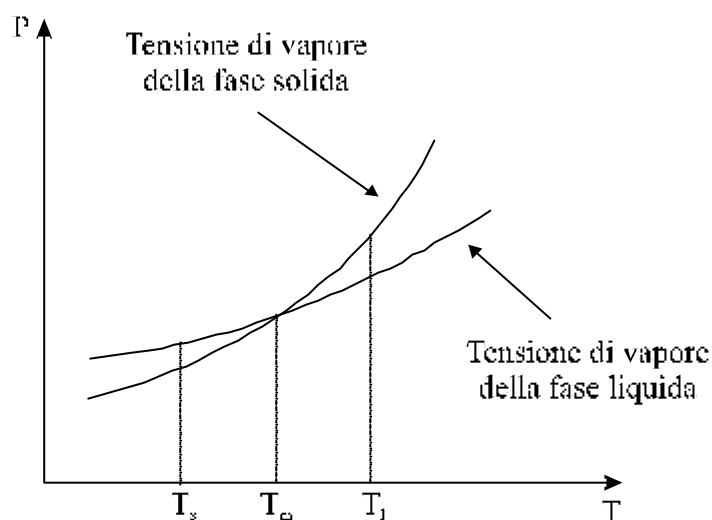
Equilibrio solido-liquido-vapore: il punto triplo.

Studiando gli equilibri liquido-vapore e solido-vapore, si è visto che le sostanze sia nello stato liquido sia nello stato solido sono dotate di una pressione di vapore caratteristica, la quale dipende fortemente dalla temperatura: al crescere della temperatura aumenta la pressione di vapore.

In particolare si osserva che la pressione del vapore di un solido cresce più rapidamente della pressione del vapore di un liquido, con l'aumentare della temperatura. Ciò è dovuto al fatto che il solido presenta un calore latente di vaporizzazione più elevato. Difatti:

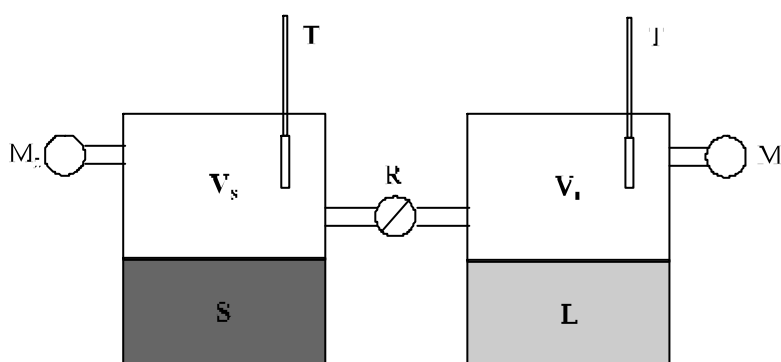
$$\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v > \Delta H_v \quad \forall T \quad \Rightarrow \quad \frac{dp_s^0}{dT} > \frac{dp_l^0}{dT} \quad \forall T$$

Pertanto, se riportiamo in uno stesso diagramma la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore delle due fasi condensate (fase liquida e fase solida) di una stessa sostanza, otteniamo un grafico del tipo rappresentato nella figura seguente, in cui si osserva come le due curve si intersecano in un punto.



Alla temperatura T_m , corrispondente al punto di incrocio, detto **punto triplo**, le fasi liquida e solida sono all'equilibrio ed hanno la stessa pressione di vapore.

Non è difficile dimostrare che in queste condizioni liquido e solido devono essere in equilibrio tra di loro. A tal fine si consideri l'apparecchio di figura



Un recipiente contiene un solido, l'altro il suo liquido, collegati tra loro in modo che attraverso l'apertura di un rubinetto il vapore possa passare liberamente da uno all'altro.

- A) Poniamo i due recipienti ad una temperatura $T_s < T_m$. A tale temperatura il manometro M_1 segna una pressione p_1° maggiore di quella segnata dal manometro M_2 . Se si apre il rubinetto R, ci sarà un flusso di vapore dal recipiente di destra a quello di sinistra. La pressione esercitata dal vapore sul solido è più grande di quella di equilibrio, quindi il numero di molecole che si legano alla superficie del solido nell'unità di tempo è più grande di quello che la abbandona: il solido aumenta di proporzione. Sul lato destro la situazione è inversa: la velocità di evaporazione è più grande di quella di condensazione, essendo diminuita la concentrazione del vapore, e il liquido diminuisce di proporzioni. Continuando tale passaggio, il liquido evapora e il vapore si condensa come solido, fino a che tutto il liquido è evaporato e i due manometri segnano la stessa pressione p_s° di vapore del solido a T_s .
- B) Se poniamo i due recipienti a temperatura $T_l > T_m$ e apriamo il rubinetto R, poiché a questa temperatura $p_s^\circ > p_l^\circ$, tutto il solido si trasforma nel liquido e i manometri segnano la pressione p_l° tensione di vapore del liquido.
- C) È chiaro che solido e liquido non sono all'equilibrio tra loro alle temperature T_s e T_l , poiché se fossero all'equilibrio, il sistema non cambierebbe e le due fasi rimarrebbero invariate. Se l'apparecchiatura è portata alla temperatura T_m , alla quale liquido e solido abbiano la stessa pressione di vapore, essendo la pressione uniforme, non vi è tendenza al passaggio del vapore da uno all'altro recipiente. Così le due fasi rimangono invariate. Il permanere dello stato del sistema indica che le fasi solida e liquida sono in equilibrio ad una temperatura a cui la loro pressione di vapore è la stessa.

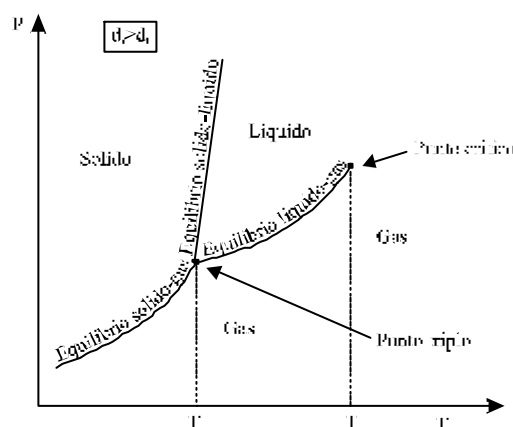
Questa situazione rappresenta un caso particolare di un importante principio generale: *se ognuna delle due fasi è in contemporaneo equilibrio con una terza, le due fasi sono in equilibrio tra loro.*

La temperatura T_m a cui liquido, solido e vapore sono simultaneamente in equilibrio è detta **temperatura del punto triplo**. Il punto triplo generalmente è molto vicino al punto di congelamento, che è la temperatura alla quale liquido, vapore e solido si trovano simultaneamente in equilibrio, in presenza di aria, ossia alla pressione di 1 atm. Per esempio, l'acqua liquida e il ghiaccio si trovano simultaneamente in equilibrio col vapore d'acqua soltanto alla temperatura di 0°C , in presenza di aria ed alla pressione di 1 atm. Quando l'aria è completamente eliminata dal recipiente, acqua, ghiaccio e vapore acqueo si trovano contemporaneamente all'equilibrio soltanto alla temperatura di $0,0098^\circ\text{C}$. Questa temperatura è chiamata punto triplo dell'acqua e differisce solo di poco dal punto normale di congelamento.

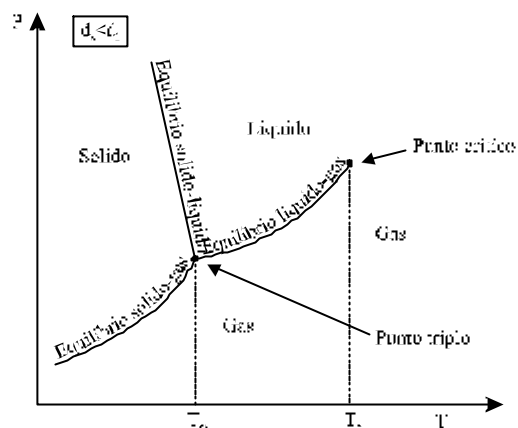
7.3 IL DIAGRAMMA DI FASE DI UNA SOSTANZA PURA.

A volte è utile conoscere se una sostanza sarà liquida, solida o vapore, a una particolare temperatura e pressione. Un modo semplice per determinarlo consiste nell'usare un **diagramma di fase**: una rappresentazione grafica delle relazione pressione-temperatura, applicata agli equilibri fra le fasi di una sostanza. Esso descrive completamente tutti i possibili stati del sistema in funzione della pressione e della temperatura e permette di seguire le trasformazioni che il sistema subisce quando alteriamo le condizioni esterne.

Abbiamo visto, nel paragrafo precedente, che esiste una sola temperatura T_m alla quale la fase solida, la fase liquida e la fase vapore di una stessa sostanza A coesistono in equilibrio. Abbiamo altresì visto che a temperatura $T < T_m$ e $T > T_m$, si ha rispettivamente la scomparsa della fase liquida e della fase solida. Se alla temperatura T_m si aumenta la pressione del vapore di A, si avrà la scomparsa della fase solida o della fase liquida a seconda che la densità del solido d_s sia minore o maggiore di quella d_l del liquido rispettivamente. Perché si ristabilisca l'equilibrio tra il liquido ed il solido, a questa nuova pressione, è necessario diminuire o aumentare la temperatura rispettivamente. Quindi in un diagramma pressione-temperatura esiste una successione di punti che rappresentano le temperature di equilibrio solido-liquido al variare della pressione; tale diagramma prende il nome di *diagramma di fase*.

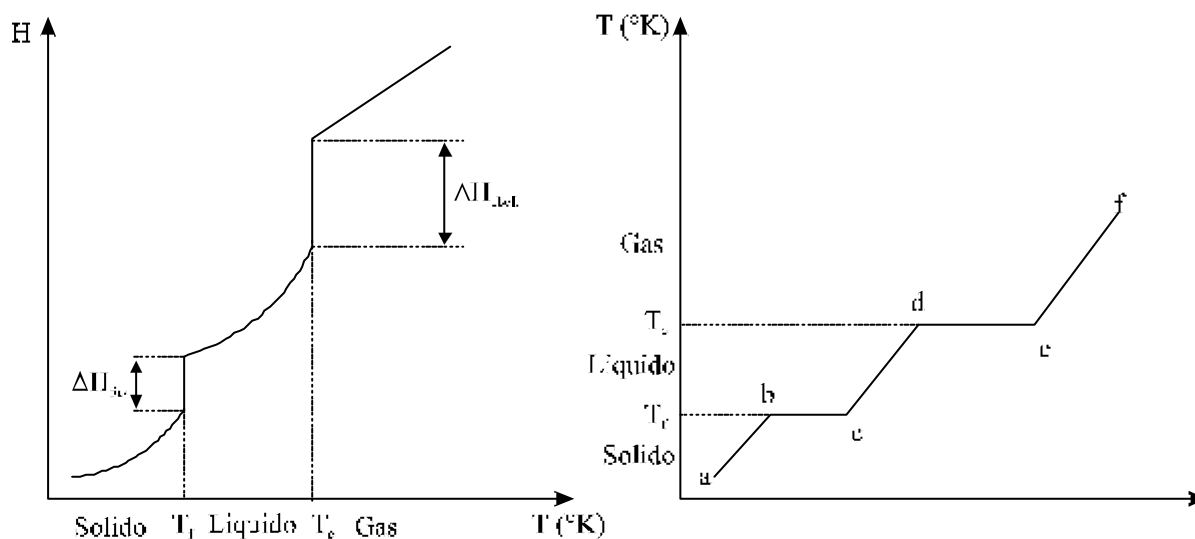


Qui di lato è riportato il diagramma di fase di una sostanza con densità dello stato liquido d_l maggiore della densità dello stato solido d_s . Un esempio tipico è costituito dall'acqua. Se si pone un pezzo di ghiaccio in un recipiente aperto alla pressione atmosferica e a temperatura $T < 0^\circ\text{C}$, poiché a tale temperatura la tensione di vapore del ghiaccio, seppur molto piccola, è non nulla, il ghiaccio molto lentamente sublima fino alla sua completa trasformazione in vapore. Se, invece, riscaldiamo il sistema alla pressione costante di un'atmosfera, a temperatura 0°C , il solido si trasforma in liquido e la temperatura rimane costante fino alla scomparsa del solido. Riscaldando il sistema ulteriormente fino a 100°C , il liquido bolle e la temperatura resta costante fino alla totale trasformazione del liquido in vapore.



7.4 TRASFORMAZIONI E CURVE DI RISCALDAMENTO.

Le trasformazioni a pressione costante precedentemente considerate ($S \rightarrow L$, $L \rightarrow G$, $S \rightarrow G$) possono essere seguite anche con l'ausilio di un tipo di grafico diverso dal diagramma di stato. Consideriamo le trasformazioni $S \rightarrow L$ e $L \rightarrow G$; se misuriamo la temperatura T del sistema a partire dal solido e la riportiamo in un grafico in funzione dell'entalpia H , otteniamo una curva del tipo di quella rappresentata nel lato sinistro della figura; se, invece riportiamo la temperatura in funzione del tempo, otteniamo le cosiddette **curve di riscaldamento** (e naturalmente le curve di raffreddamento), del tipo riportato nel lato destro della figura.



Se forniamo calore, alla pressione atmosferica, ad una mole di sostanza allo stato solido, aumenta il contenuto termico H del sistema. Poiché la quantità di calore fornita si trasforma, come abbiamo visto, parte in energia potenziale e parte in energia cinetica, l'aumento di temperatura della sostanza non sarà lineare con H . Sulla curva di riscaldamento si ha un primo tratto (tratto ab) con pendenza positiva in ogni punto, in quanto l'energia fornita al sistema sotto forma di calore viene utilizzata per aumentare il valore della energia cinetica media delle molecole del solido, si ha un aumento continuo di temperatura del sistema al variare del tempo.

Quando il sistema raggiunge la temperatura T_f , detta **temperatura di fusione**, la quantità di calore fornita si trasforma tutta in energia potenziale. Il solido si trasforma nel liquido a temperatura costante ($\Delta E_c = 0$). La variazione di entalpia ΔH_f connessa con la trasformazione solido \rightarrow liquido prende il nome di **calore di fusione** e dipende dal tipo di legame esistente tra le particelle del solido. Sulla curva di riscaldamento il tratto bc ha pendenza zero in ogni

punto e ciò è a dimostrazione del fatto che il calore fornito al sistema non viene utilizzato per aumentare la temperatura del sistema, ma per aumentare l'energia potenziale delle molecole. Nell'intervallo bc si verifica nel sistema il *fenomeno della fusione*: alla temperatura T_f le vibrazioni degli atomi intorno alle posizioni medie caratteristiche del reticolo cristallino divengono abbastanza grandi da permettere, in molti punti del reticolo, la distruzione della regolarità di impacchettamento tipica dei solidi; l'energia termica fornita non viene utilizzata, in tutto il tratto bc, per aumentare la temperatura (cioè l'energia cinetica media delle molecole), ma viene utilizzata dalle molecole stesse per portarsi nelle posizioni disordinate e quindi energeticamente sfavorevoli corrispondenti allo stato liquido. Aumenta l'energia potenziale delle molecole, e, finché il processo di disordinamento non è terminato, la temperatura resta costante.

Quando tutto il solido si è trasformato in liquido, (punto c della curva di riscaldamento), il calore somministrato al sistema viene nuovamente utilizzato per aumentare l'energia cinetica delle molecole; si ha un aumento di temperatura e la curva $H(T)$ presenta lo stesso tipo di andamento visto per lo stato solido.

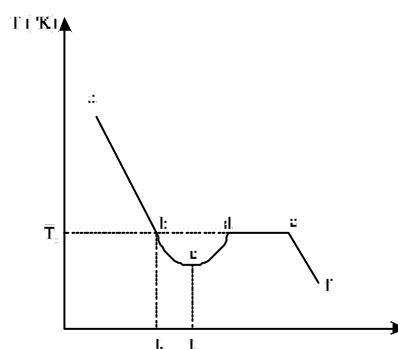
Quando la temperatura del liquido raggiunge il valore T_e , detto **temperatura di ebollizione**, si osserva una nuova discontinuità nella curva di riscaldamento; il calore viene utilizzato per fare evaporare tutta la massa di liquido, l'energia cinetica media delle molecole rimane costante, aumenta l'energia potenziale (tratto de). Il liquido si trasforma nel gas a temperatura costante e la variazione di entalpia ΔH_e , connessa con la trasformazione liquido→gas, prende il nome di **calore di vaporizzazione**. Tale calore di vaporizzazione è maggiore del calore di fusione di circa un ordine di grandezza ($\Delta H_e > \Delta H_f$). Ciò è dovuto al fatto che nel passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso tutte le particelle devono essere portate ad una distanza alla quale l'energia dovuta alle forze di attrazione tra le particelle è sufficientemente bassa da essere facilmente superata dall'energia cinetica dovuta al moto termico delle particelle. In tali condizioni le distanze tra le particelle di un gas sono circa dieci volte più grandi delle distanze tra le particelle nello stato condensato (solido o liquido) per cui la densità di una sostanza allo stato gassoso è circa mille volte più piccola che allo stato condensato.

Continuando a fornire energia termica al sistema gassoso, la funzione $H(T)$ diventa praticamente lineare in quanto la quantità di energia termica che si trasforma in energia potenziale diventa sempre più piccola all'aumentare della distanza tra le particelle fino a diventare trascurabile a temperatura molto elevate.

Le pendenze dH/dT della curva $H(T)$ ad ogni temperatura rappresentano la *capacità termica molare* C_p del sistema ($C_p = dH/dT$). Per quanto detto finora la quantità di calore necessaria a portare una sostanza dallo stato solido, alla temperatura T_1 , allo stato gassoso, alla temperatura T_2 , è la somma della quantità di calore necessario per portare la sostanza dalla temperatura T_1 alla temperatura T_f , del calore di fusione, della quantità di calore per portarla da T_f a T_e , del calore di vaporizzazione e del calore per portarla da T_e a T_2 , cioè:

$$q_p = \int_{T_1}^{T_f} (C_p)_s dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^{T_e} (C_p)_l dT + \Delta H_e + \int_{T_e}^{T_2} (C_p)_g dT$$

È necessario rilevare che generalmente non è possibile osservare sperimentalmente dei punti di discontinuità così netti come i punti b, c, d ed e della curva di riscaldamento. Si verificano infatti, con una certa facilità, dei *fenomeni di sovrariscaldamento e di sottoraffreddamento*. Il grafico riportato qui di lato mostra, per esempio, l'andamento di una curva di raffreddamento in un caso in cui si verifica un fenomeno di sottoraffreddamento. Alla temperatura di solidificazione T_f , che viene raggiunta al tempo t_b , il sistema dovrebbe cedere calore a spese della sola energia potenziale delle molecole, mentre l'energia cinetica dovrebbe rimanere costante; questo comportamento corrisponde alla parte tratteggiata bd del grafico di figura. In realtà il processo di solidificazione inizia solo in prossimità del tempo t_c . Nel tratto bc il sistema (composto ancora esclusivamente di fase liquida)



cede calore a spese della energia cinetica media delle molecole; al tempo t_c si ha la formazione del primo germe cristallino. La presenza del germe cristallino favorisce la “organizzazione” di una parte delle molecole di liquido in reticolo cristallino: in un tempo relativamente breve si ha il riassorbimento del calore ceduto nel tratto bc, la temperatura del sistema (formato ora da solido in equilibrio con il proprio liquido) risale al valore T_f e il processo di cristallizzazione procede regolarmente fino al punto e.

Il fenomeno del sottoraffreddamento può essere interpretato come una indicazione della difficoltà (o bassa probabilità) da parte delle molecole di liquido a sistemarsi in modo ordinato, come richiesto dalla struttura del solido. Non appena il liquido sottoraffreddato si trova in presenza di un cristallo (anche molto piccolo) il processo di cristallizzazione viene facilitata perché il cristallo serve da “modello” per le molecole della fase liquida.

Capitolo 8

LE SOLUZIONI

Una porzione qualsiasi di materia con caratteristiche e proprietà definite prende il nome di **sistema**.

I sistemi con cui un sistema particolare può scambiare energia e/o materia vengono chiamati **ambiente**.

Si definisce **fase** *qualunque parte di un sistema, omogenea e fisicamente distinta dalle altre parti*.

Una fase può essere *continua*, se è separata dal resto del sistema da una sola superficie limite, oppure *discontinua*, se è suddivisa in un numero più o meno grande di elementi di volume distinti.

Un sistema formato da più fasi si dice **sistema eterogeneo**. Poiché stati di aggregazione diversi di una stessa sostanza costituiscono fasi diverse, un sistema, per esempio, formato da acqua e ghiaccio (stessa sostanza, due stati di aggregazione) è un sistema eterogeneo. Un sistema formato da un'unica fase (monofasico) si dice **sistema omogeneo**.

I principali metodi per separare un sistema eterogeneo nelle fasi che lo costituiscono sono di due tipi:

- metodi fondati sulla *differenza di densità* tra le fasi sfruttando l'azione della forza di gravità (sedimentazione) o della forza centrifuga (centrifugazione);
- metodi fondati sulla *differenza di dimensioni* (filtrazione) delle particelle che costituiscono le fasi: il sistema passa attraverso un materiale poroso che funziona da filtro.

Una **soluzione** è una miscela fisicamente e chimicamente omogenea, costituita da due o più componenti dispersi l'uno nell'altro sotto forma di particelle di dimensioni atomiche o molecolari e la cui composizione può variare, almeno entro certi limiti, in modo continuo.

8.1 TIPI DI SOLUZIONI.

Come le variabili pressione, volume e temperatura sono state usate per descrivere lo stato o la condizione di gas, liquidi e solidi puri, questo ed altre variabili devono essere usate per descrivere le soluzioni. Innanzi tutto è necessario stabilire quali siano i costituenti importanti presenti in soluzione.

Le sostanze usate per definire la composizione di una soluzione si dicono **componenti**. Uno di componenti, di solito quello presente in grandissima quantità, è detto **solvente**; ogni altro componente è detto **soluto**. Nel seguito si considereranno quasi esclusivamente soluzioni formate da due componenti.

A seconda dello stato di aggregazione le soluzioni possono essere:

- gassose**; i gas, con l'eventuale eccezione dei casi in cui avvengono delle reazioni chimiche, sono miscibili fra di loro in tutte le proporzioni, pertanto ogni miscuglio gassoso costituisce una soluzione. Il comportamento dei miscugli gassosi è regolato essenzialmente dalla legge di Dalton;
- liquide**; le soluzioni liquide possono essere costituite da una delle seguenti coppie soluto-solvente
 - ◆ liquido-liquido;
 - ◆ gas-liquido;
 - ◆ solido-liquido;
- solide**; le soluzioni solide possono essere costituite da una delle seguenti coppie soluto-solvente
 - ◆ liquido-solido;
 - ◆ gas-solido;
 - ◆ solido-solido.

Esse si presentano meno di frequente ed, a parte le proprietà meccaniche, non differiscono molto dalle soluzioni di liquidi, che saranno discusse in particolare.

Una volta stabilito quantitativamente quali siano i componenti presenti in una soluzione, è necessario fare qualche considerazione specifica sulle quantità di ciascun componente. Di solito si specificano soltanto le quantità relative dei componenti, poiché le proprietà delle soluzioni non dipendono dalle quantità assolute di sostanza presente.

La quantità relativa di una sostanza è nota come la sua *concentrazione* e viene espressa secondo diverse serie comuni di unità. La ragione dell'uso effettivo di diverse unità di misura per la concentrazione è legata al fatto che esistono diversi metodi sperimentali per determinare le concentrazioni e che alcune leggi delle soluzioni possono essere espresse per mezzo di formule matematiche particolarmente semplici scegliendo una opportuna unità di misura per la concentrazione.

I modi più comuni sono i seguenti.

- a) **la percentuale in peso (%)**: numero di grammi (g_i) di un componente "i" contenuti in 100 g di soluzione

$$\% = \frac{\text{gr. soluto}}{\text{gr. soluzione}} \cdot 100 = \frac{g_i}{g_t} \cdot 100$$

Se una soluzione viene preparata pesando le quantità dei vari componenti, può essere comodo esprimere la concentrazione di un componente come rapporto fra la massa del componente in questione e la massa della soluzione. Spesso tale rapporto viene espresso, come nel caso in questione, come frazione di cento e prende il nome di percentuale in peso;

- b) **la percentuale in volume (%)**: numero di litri (V_i) di un componente "i" contenuti in 100 l di soluzione

$$\% = \frac{\text{litri soluto}}{\text{litri soluzione}} \cdot 100 = \frac{V_i}{V_t} \cdot 100$$

Questi modi di esprimere la concentrazione non sono di grande utilità in chimica perché non sono proporzionali all'ammontare di sostanza;

- c) **la frazione molare (x_i)**: rapporto fra il numero di moli (n_i) del componente "i" e il numero di moli totali ($n_t = n_1 + \dots + n_i$) presenti in soluzione

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad \text{con} \quad \sum_i x_i = 1$$

- d) **la molarità (M)**: numero di moli (n_i) di un soluto "i" contenuti in un litro di soluzione

$$M = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}}$$

Tale rapporto prende anche il nome di **concentrazione molare**. La molarità è un'unità molto adatta al lavoro di laboratorio poiché soluzioni acquose di molarità nota possono essere facilmente preparate pesando piccole quantità di soluto e misurando il volume della soluzione in un recipiente tarato. È da notare che, poiché il volume varia con la temperatura, la concentrazione espressa in unità di molarità dipende anche dalla temperatura. Questo è uno svantaggio che le altre unità di concentrazione non hanno;

- e) **la molalità (m)**: numero di moli n_i di un soluto "i" contenuti in 1000 g di solvente

$$m = \frac{n_{\text{soluto}}}{g_{\text{solvente}}} \cdot 1000$$

La molalità è una unità utile nei calcoli sul punto di congelamento e di ebollizione delle soluzioni, ma poiché è difficile pesare i solventi liquidi, la molalità è scomoda per il comune lavoro da laboratorio. Per soluzioni acquose molto diluite (ossia numero di moli di soluto piccolo rispetto al numero di moli di solvente) la molalità è circa uguale alla molarità, poiché la densità della soluzione è circa uguale ad 1 (densità dell'acqua).

8.2 LA SOLUBILITÀ E I PARAMETRI CHE LA INFLUENZANO.

Come si è accennato precedentemente, i gas sono miscibili fra loro in tutte le proporzioni. Nella maggior parte delle altre soluzioni, invece, la miscibilità è limitata a intervalli di concentrazione ben definiti. Mentre vi sono molte coppie di sostanze che, come l'acqua e l'alcool etilico, possono venire mescolate in qualunque proporzione per formare soluzioni omogenee, è frutto di comune esperienza che la capacità di un solvente di sciogliere un dato soluto è spesso limitata. Quando un solvente, posto in contatto con un eccesso di soluto raggiunge e mantiene una concentrazione costante in soluto, il soluto e la soluzione sono all'equilibrio e si dice che la **soluzione è satura**.

Per **solubilità** di un componente della soluzione, ad una data temperatura, si intende *la concentrazione del componente in una soluzione in equilibrio con il componente allo stato puro*.

La solubilità di una soluzione dipende da:

- 1) la natura del soluto e del solvente (composizione chimica e stato di aggregazione);
- 2) la pressione;
- 3) la temperatura.

La dipendenza della solubilità dalla natura dei componenti non può essere sistematizzata in modo semplice; esistono tuttavia delle regolarità di comportamento in seno a classi di composti, particolarmente per quanto riguarda i composti organici.

La temperatura ha una diversa influenza sulla solubilità per diverse coppie solvente-soluto. Se è nota la variazione di entalpia che accompagna il processo di solubilizzazione di una sostanza, è possibile prevedere l'effetto di una variazione della temperatura sulla solubilità. Per far ciò si osservi che se un sistema inizialmente all'equilibrio viene perturbato da qualche cambiamento nell'ambiente circostante, esso reagisce in modo da ritornare ad uno stato di equilibrio.

Un utilissimo enunciato ed estensione di questa affermazione è noto come **principio di Le Chatelier**: *se si esercita un'azione su di un sistema inizialmente all'equilibrio tendente ad apportare una variazione di uno qualunque dei fattori che determinano lo stato di equilibrio, il sistema si modificherà da solo in modo tale da rendere minimo quel cambiamento*.

Per vedere come si può usare il principio di Le Chatelier, lo si applichi all'equilibrio liquido-vapore. Si consideri un liquido e il suo vapore in equilibrio ad una determinata temperatura. Se al sistema fosse fornito calore, e non si verificasse nessun altro cambiamento, la sua temperatura si eleverebbe. Questo provocherebbe un allontanamento dall'equilibrio, poiché la pressione di vapore esistente non è la pressione di vapore all'equilibrio a una temperatura più elevata. La variazione di temperatura indotta potrebbe essere resa minima, però, se il sistema reagisse, cioè se il liquido e il vapore fossero interconvertiti in modo da assorbire calore. Secondo il principio di Le Chatelier, questo è il modo con cui il sistema reagisce, ed è noto che il sistema assorbe calore se il liquido evapora. La previsione basata sul principio di Le Chatelier ed un valore positivo per ΔH_{vap} dicono che per aggiunte successive di calore, il liquido evaporerà e di conseguenza aumenterà la pressione di vapore. Dopo l'aggiunta di calore la nuova posizione o stato di equilibrio corrisponde a una pressione e temperatura di vapore aumentate. Questa previsione è in accordo con il fenomeno osservato che la pressione di vapore di un liquido aumenta con l'aumentare della temperatura.

La forma di ragionamento ora svolta non è affatto limitata all'equilibrio liquido-vapore. Si potrebbe generalizzare dicendo che per qualunque reazione che abbia un ΔH positivo, un aumento della temperatura porterà ad un aumento della concentrazione del reagente. Può verificarsi anche il contrario, poiché ciò corrisponde all'inversione della direzione in cui viene scritta una reazione: se ΔH è negativo, l'aumento di temperatura fa diminuire la concentrazione dei prodotti in favore dei reagenti.

Nella maggior parte dei casi un aumento di temperatura provoca un aumento della solubilità; negli altri casi si può avere un effetto opposto oppure nessun effetto. Questo andamento rispecchia il fatto che il processo di dissoluzione è quasi sempre un processo endotermico, un processo cioè che avviene con assorbimento di calore da parte del sistema a spese dell'ambiente esterno.

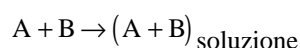
In conformità con il principio dell'equilibrio dinamico, il sistema costituito da una soluzione satura (soluzione in presenza di uno dei componenti allo stato puro) reagisce ad un aumento di temperatura in modo da minimizzare tale aumento. Se il processo di dissoluzione è un processo endotermico, il sistema si oppone all'aumento di temperatura facendo sciogliere una certa quantità di soluto puro ed assorbendo in tal modo del calore. Viceversa, se il processo di dissoluzione è esotermico, il sistema reagisce ad un aumento della temperatura trasformando parte del soluto in soluzione in soluto allo stato puro, assorbendo anche in questo caso una parte del calore fornito dall'esterno.

L'influenza di variazioni di pressione è trascurabile per la solubilità di solidi e liquidi in soluzioni liquide e solide, ma è molto importante per soluzioni in cui il soluto è un gas. La solubilità di un gas in un liquido aumenta sempre all'aumentare della pressione e per valori relativamente alti della temperatura (quando cioè le forze intermolecolari sono più deboli); la variazione della solubilità segue una legge semplice nota con il nome di **legge di Henry**: *la massa di gas disciolta in un dato volume di solvente, a una determinata temperatura, è proporzionale alla pressione parziale del gas in equilibrio con la soluzione*

$$\frac{p_A}{x_A} = H = \text{costante}$$

8.3 LE EQUAZIONI CHE REGOLANO LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO NEI PROCESSI DI SOLUBILIZZAZIONE.

Se si mescolano due sostanze distinte A e B, esse possono formare un sistema omogeneo, ossia una soluzione:



oppure un sistema eterogeneo formato da A+B in due fasi distinte, così come erano prima del mescolamento.

Il processo di solubilizzazione avviene spontaneamente, ossia il sistema si trasforma nel verso indicato dalla freccia se la variazione di energia libera G connessa con questa trasformazione è negativa ($\Delta G_s < 0$). Se $\Delta G_s > 0$, A e B resteranno come fasi distinte. Poiché, $\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s$, è necessario analizzare sia il ΔH sia il ΔS del processo di solubilizzazione.

Tale processo avviene in tre fasi:

1. le particelle del soluto A debbono essere allontanate le une dalle altre, l'entalpia del sistema aumenta, $\Delta H_1 > 0$;
2. le particelle del solvente B debbono essere allontanate le une dalle altre, l'entalpia del sistema aumenta, $\Delta H_2 > 0$;
3. le particelle di A e B si avvicinano attraendosi, l'entalpia del sistema diminuisce, $\Delta H_3 < 0$.

La variazione complessiva di entalpia del processo sarà:

$$\Delta H_s = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

A seconda dei valori relativi di ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 il processo potrà essere *esotermico* ($\Delta H_s < 0$), *endotermico* ($\Delta H_s > 0$) o *atermico* ($\Delta H_s = 0$).

La variazione di entropia dipende dai sistemi considerati:

A gas - B gas.

Consideriamo un recipiente di volume V_A contenente n_A moli del gas A e un recipiente di volume V_B contenente n_B moli del gas B, entrambi ideali. Se mettiamo i due recipienti in comunicazione tra loro, i due gas, supposti ideali, tenderanno entrambi ad occupare l'intero volume ($V_A + V_B$) a loro disposizione.

Le variazioni di entropia connesse con questa trasformazione per i due gas sono:

$$\Delta S_A = n_A \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) \quad ; \quad \Delta S_B = n_B \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right)$$

I valori di ΔS_A e ΔS_B sono entrambi positivi, per qualsiasi valore di n_A , n_B , V_A e V_B .

Poiché d'altra parte le interazioni tra le molecole, in un sistema gassoso ideale sono nulle ($\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3 = 0$) si avrà sempre $\Delta G_s < 0$ essendo $\Delta H_s = 0$ e $\Delta S_s = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$. Quindi *le miscele gassose formano sempre un sistema omogeneo*.

A liquido - B liquido.

Si assume che il mescolamento tra A e B avviene con un aumento di disordine ($\Delta S > 0$). Infatti nel sistema in cui A e B formano due fasi le particelle di A e B possono essere vicine solo a particelle uguali: A...A, B...B; nel sistema in cui A e B formano una fase sola le particelle di A e B possono essere vicine anche a particelle diverse, ossia oltre alla possibilità A...A, B...B esiste anche la possibilità A...B e B...A.

I due liquidi saranno tanto più solubili l'uno nell'altro quanto più le forze di attrazione tra le molecole del liquido A e quelle tra le molecole del liquido B saranno uguali. Difatti se le interazioni esistenti tra due molecole del liquido A sono pressoché identiche a quelle tra due molecole del liquido B ed a quelle tra una molecola di A ed una di B, allora nella soluzione ogni molecola di un qualsiasi componente sarà soggetta alle stesse interazioni che nel liquido puro. Ne consegue che le distanze intermolecolari medie nella soluzione sono identiche a quelle nei liquidi puri alla stessa temperatura (essendo i liquidi praticamente incompressibili, l'effetto della pressione è trascurabile) e perciò la miscelazione dei due liquidi avviene senza variazione di volume, ossia $P \Delta V = 0$ (1 litro di A ed 1 litro di B danno vita a 2 litri di soluzione). In tali condizioni nel processo di solubilizzazione dei due liquidi non si compie alcun lavoro e quindi non c'è assorbimento o liberazione di calore ($\Delta H_s \approx 0$). Le soluzioni aventi tali proprietà si dicono **soluzioni ideali**. Per quanto detto, ovviamente, *nelle soluzioni ideali il processo di solubilizzazione avviene spontaneamente*, essendo $\Delta G_s < 0$.

Solventi polari, come ad esempio l'acqua sciolgono bene sostanze polari come l'alcool etilico, ma non sciolgono le molecole non polari degli idrocarburi, che invece risultano solubili in un solvente non polare come il benzolo (*simile scioglie simile*).

A gas - B liquido.

Le interazioni tra le molecole del gas A (considerato ideale) sono nulle ($\Delta H_1 = 0$) e l'energia sviluppata dalle attrazioni fra le molecole del gas A e quelle del liquido B è sempre maggiore di quella necessaria per allontanare le molecole del solvente B ($\Delta H_2 + \Delta H_3 < 0$). Tale energia (ΔH_3), nel caso che il solvente sia acqua prende il nome di *energia di idratazione*.

Pertanto *il processo di solubilizzazione di un gas A in un liquido B è sempre esotermico* ($\Delta H_s < 0$).

Il grado di disordine delle molecole del gas A in seno alla soluzione è minore di quello delle molecole nella fase gassosa, quindi *il processo di solubilizzazione in questo caso avviene con una diminuzione di entropia* ($\Delta S < 0$).

Se operiamo ad una temperatura T tale che

$$T \cdot |\Delta S_s| < |\Delta H_s|$$

ossia tale che la spinta verso un livello energetico più basso ($\Delta H_s < 0$) prevale sulla spinta verso un grado di disordine maggiore ($T \Delta S_s < 0$), il processo avverrà spontaneamente, essendo

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_s < 0$$

Al crescere della concentrazione (c_A)_s del gas nella soluzione, diminuisce il volume libero a disposizione delle molecole del gas in seno alla soluzione. Ne segue che il termine $T \Delta S$ cresce in valore assoluto all'aumentare di (c_A)_s fino ad eguagliare il termine ΔH . In tali condizioni si ha $\Delta G = 0$ ed il sistema è in equilibrio dinamico.

La soluzione in queste condizioni si dice *satura*. La concentrazione (c_A)_s del gas A nella soluzione non può aumentare ulteriormente e tale valore massimo prende il nome di **solubilità** Φ_A del gas A nel liquido B alla temperatura T.

La *velocità di solubilizzazione* v_s delle molecole del gas A nella soluzione è espressa da

$$v_s = A \cdot \bar{v}_z \cdot (c_A)_{\text{gas}}$$

dove A è la superficie del liquido in contatto con la fase gassosa, \bar{v}_z la componente lungo l'asse perpendicolare alla superficie A della velocità media delle molecole del gas A e (c_A)_{gas} la concentrazione di queste ultime nella fase gassosa.

La *velocità* v_d con cui le molecole fuoriescono dalla soluzione è

$$v_d = A \cdot \bar{v}_z \cdot (c_A)_s \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right)$$

dove E_d è l'energia necessaria per vincere le forze di attrazione tra le molecole del gas A e le molecole del liquido B ($E_d = -\Delta H$).

In condizioni di equilibrio dinamico, detta p_A la pressione parziale del gas A nella fase gassosa, si ha:

$$v_s = v_d \quad \Leftrightarrow \quad A \cdot \bar{v}_z \cdot (c_A)_{\text{gas}} = A \cdot \bar{v}_z \cdot (c_A)_s \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right)$$

$$\begin{cases} (c_A)_s = \Phi_A \\ (c_A)_{\text{gas}} = \frac{p_A}{R \cdot T} \end{cases} \Rightarrow \Phi_A = B \cdot p_A \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right)$$

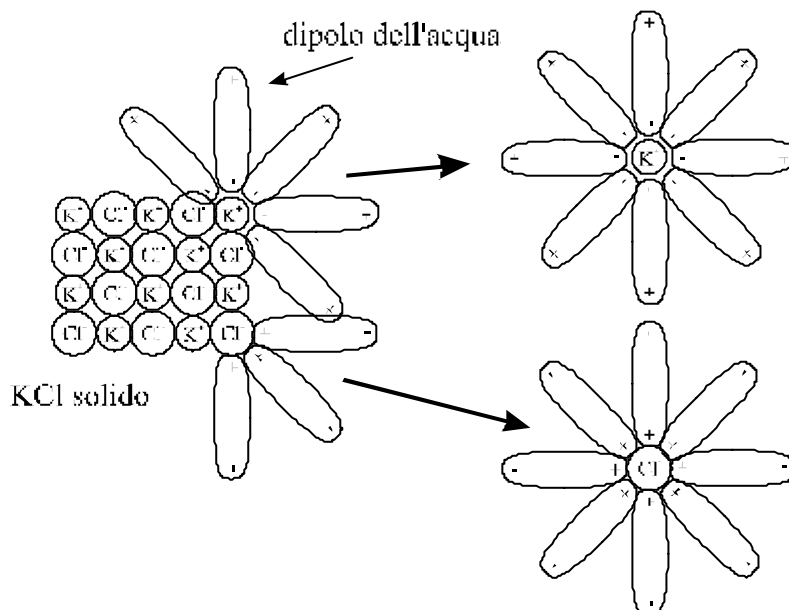
dove B è una costante.

Si vede così come la solubilità F di un gas in un liquido cresce linearmente al crescere della pressione parziale del gas e diminuisce esponenzialmente con la temperatura.

È ben noto che il contenuto di CO_2 nelle bevande gasate diminuisce se la bottiglia contenente la bevanda viene lasciata aperta. La pressione parziale della CO_2 nell'atmosfera è praticamente nulla a quella nel collo della bottiglia prima dell'apertura. Inoltre è ben noto come la coca cola quanto più è fredda, tanto più è gasata.

A solido - B liquido.

Consideriamo il processo di solubilizzazione di un solido ionico MX in acqua.



Possiamo immaginare che tale processo avvenga in due stadi:

- disgregazione del reticolo cristallino del solido MX in ioni gassosi M^+_g e X^-_g (sublimazione). Questo stadio comporta un assorbimento di energia ($\Delta H_a > 0$) pari all'energia reticolare ed un aumento di entropia ($\Delta S_a > 0$) per il passaggio del sistema dallo stato cristallino ordinato a quello gassoso disordinato;

- b) solubilizzazione in H_2O degli ioni gassosi M_g^+ e X_g^- . Questo stadio avviene come visto nel caso precedente con sviluppo di energia ($\Delta H_b < 0$), dovuto alle interazioni tra gli ioni ed i dipoli dell'acqua (energia di idratazione), e con una diminuzione di entropia ($\Delta S_b < 0$) per il minore grado di disordine che assumono gli ioni gassosi una volta in seno alla soluzione.

A seconda dei valori dell'energia reticolare e dell'energia di idratazione, il processo complessivo potrà essere esotermico, endotermico o atermico.

La variazione di entropia $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b$, per concentrazioni di ioni in soluzione molto piccole, è molto maggiore di zero, cioè il processo di solubilizzazione di una piccola quantità di ioni è sempre spontaneo anche se il ΔH di solubilizzazione è elevato.

Al crescere della concentrazione di ioni M_g^+ e X_g^- , ΔS_b cresce in valore assoluto fino a quando il termine $T \Delta S$ eguaglia, in valore assoluto ed in segno, il termine ΔH , per cui si raggiunge la condizione di equilibrio dinamico ($\Delta G = 0$). La concentrazione del soluto, raggiunto il suo valore massimo (solubilità), non può più aumentare ed un eventuale eccesso di soluto precipita come *corpo di fondo* separandosi dalla soluzione.

La relazione tra solubilità Φ e temperatura T , ricavabile come nel caso precedente dall'eguaglianza in condizioni di equilibrio dinamico fra la velocità di solubilizzazione e quella di precipitazione del soluto, è data da:

$$\Phi = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right)$$

dove B è una costante.

La solubilità, quindi, aumenta o diminuisce al crescere della temperatura T a seconda se il processo è endotermico o esotermico).

Poiché sia l'energia reticolare sia quella di idratazione crescono al crescere della carica degli ioni e al diminuire delle loro dimensioni, è difficile prevedere il segno del ΔH e quindi se un solido ionico è più o meno solubile in acqua:

- i cristalli covalenti non sono solubili in acqua perché le deboli interazioni fra atomi e molecole d'acqua non sono sufficienti a rompere i forti legami covalenti;
- anche i cristalli metallici non sono solubili in acqua a meno che non si abbia una reazione fra il metallo e l'acqua, con formazione di ioni;
- per quanto riguarda i solidi molecolari, valgono le stesse considerazioni fatte per i sistemi liquido-liquido. La solubilità è tanto più elevata quanto più le forze di attrazione intermolecolari nel solido sono della stessa entità delle attrazioni fra le molecole d'acqua.

8.4 TENSIONE DI VAPORE DELLE SOLUZIONI: LA LEGGE DI RAOULT.

Si consideri un recipiente chiuso contenente una soluzione di due liquidi L_1 ed L_2 completamente miscibili tra loro. La velocità di evaporazione v_e di L_1 dalla soluzione e la velocità di condensazione v_c di L_1 dalla fase di vapore possono essere ricavate come è stato descritto nel capitolo precedente per un liquido puro, tenendo però conto del fatto che sia nella fase liquida che in quella di vapore sono presenti oltre alle molecole n_1 di L_1 anche quelle n_2 di L_2 . Pertanto nelle espressioni delle velocità occorre considerare le frazioni molari del liquido L_1 sia in fase liquida sia in fase di vapore.

Posto

x_1 = frazione molare di L_1 nella fase liquida;

x_2 = frazione molare di L_1 nella fase di vapore

sarà:

$$v_e = A \cdot \bar{v}_Z \cdot x_1 \cdot c_L \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{R \cdot T}\right) \quad (\text{velocità di evaporazione di } L_1)$$

$$v_c = A \cdot \bar{v}_Z \cdot y_1 \cdot c_V \quad (\text{velocità di condensazione di } L_1)$$

Considerando che la fase vapore si comporti come un gas ideale ed applicando l'equazione di stato in condizioni di equilibrio, si ottiene:

$$\begin{cases} c_V = \frac{P}{R \cdot T}; \\ v_e = v_c \end{cases} \Rightarrow A \cdot \bar{v}_Z \cdot x_1 \cdot c_L \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{R \cdot T}\right) = A \cdot \bar{v}_Z \cdot y_1 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow y_1 \cdot P = x_1 \cdot R \cdot T \cdot c_L \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{R \cdot T}\right)$$

dove P è la tensione di vapore della soluzione registrata dal manometro.

Ricordando che:

$$y_1 \cdot P = p_1 \quad ; \quad p_1^0 = R \cdot T \cdot c_L \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{R \cdot T}\right)$$

dove p_1^0 è la tensione di vapore di L_1 allo stato puro, si ha la seguente relazione:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^0$$

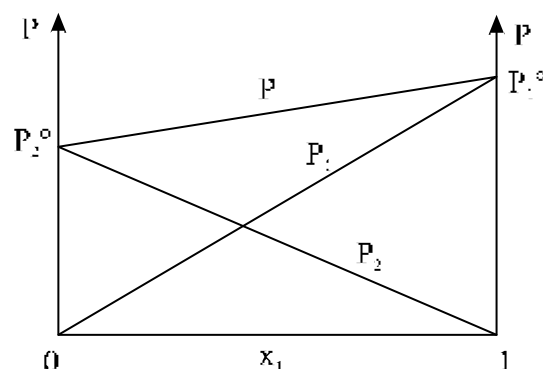
nota come **legge di Raoult** e secondo cui *la pressione di vapore di un componente di una miscela di composti molecolari è uguale al prodotto della sua pressione di vapore, quando è puro ed alla stessa temperatura, per la sua frazione molare.*

Qualunque soluzione la cui pressione di vapore dipenda dalla concentrazione secondo la relazione espressa dalla legge di Raoult, è detta **soluzione ideale**. In tal modo una definizione di soluzione ideale è anche quella che essa obbedisca alla legge di Raoult.

Considerando che in soluzione $x_i < 1$, la tensione di vapore di un liquido in soluzione è sempre minore che allo stato puro. Ciò era da aspettarselo, dal momento che abbiamo considerato soluzioni ideali e dunque l'evaporazione di un componente non viene influenzata dalle interazioni con gli altri.

Il comportamento ideale di tale miscela è messo in evidenza dal grafico di lato in cui vengono riportate le tensioni di vapore dei due componenti e della soluzione in funzione della concentrazione.

In tale grafico si può vedere come la variazione delle tensioni parziali di vapore al variare della concentrazione sia lineare, in conformità con la legge di Raoult.



Si esaminino le conseguenze analitiche della legge di Raoult.

1. Detti L_1 il solvente ed L_2 il soluto, dato che la frazione molare del soluto è data da $x_2=1-x_1$, si ha:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - x_1 \cdot p_1^0}{p_1^0} = 1 - x_1 = x_2$$

e quindi *l'abbassamento relativo della tensione di vapore di una soluzione è numericamente uguale alla frazione molare del soluto*.

2. La tensione di vapore P della soluzione potrà facilmente ottenersi mediante l'applicazione della legge di Dalton:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot (1 - x_1)$$

e quindi dalla relazione

$$y_1 \cdot P = x_1 \cdot p_1^0$$

si deduce facilmente che *la composizione di una miscela liquida è necessariamente diversa dalla composizione del vapore in equilibrio con la soluzione se le pressioni di vapore dei componenti sono diverse*.

3. Essendo

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1 \cdot P}{y_2 \cdot P} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^0 \cdot x_1}{p_2^0 \cdot x_2}$$

e posto

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} = \beta_{12} = \text{volatilità relativa}$$

dalla definizione di frazione molare si ha:

$$\left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{\text{vap}} = \beta_{12} \cdot \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{\text{soluzione}}$$

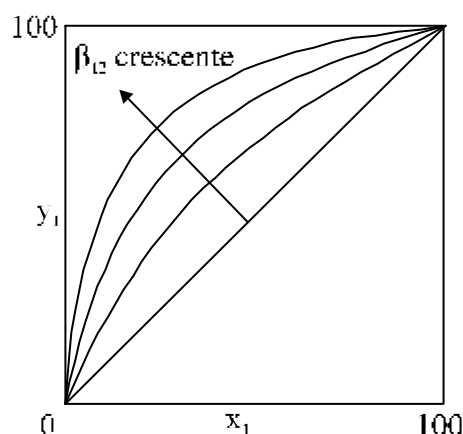
e quindi, se L_1 è più volatile di L_2 ($\beta_{12} > 1$), si ottiene:

$$\left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{\text{vap}} > \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{\text{soluzione}}$$

ossia *nella fase gassosa in equilibrio con una miscela liquida si ha un arricchimento nel componente più volatile (quello con tensione di vapore più alta)*.

In figura di lato sono riportate le frazioni molari y_1 , nella fase di vapore, del componente più volatile in funzione della frazione molare x_1 dello stesso componente nella soluzione al crescere della volatilità relativa β . Tali valori sono ottenuti dall'equazione:

$$y_1 = \frac{\beta_{12} \cdot x_1}{1 + (\beta_{12} - 1) \cdot x_1}$$



8.5 LA SEPARAZIONE DEI COSTITUENTI UNA SOLUZIONE: DISTILLAZIONE.

Sulla differenza di composizione tra la fase liquida e quella gassosa è basato un procedimento, chiamato **distillazione**, per separare due o più liquidi caratterizzati da una volatilità differente.

Il principio su cui si basa la distillazione è il seguente. Consideriamo una miscela in cui sia presente un componente con una volatilità maggiore degli altri; per quanto detto in precedenza, il vapore in equilibrio con la soluzione sarà più ricco del componente più volatile. Raccogliendo il vapore in un nuovo recipiente, condensandolo a liquido e lasciando evaporare in modo che si raggiunga un nuovo equilibrio, si otterrà una soluzione in cui la concentrazione del componente più volatile in fase di vapore sarà maggiore che nel caso precedente. È chiaro che se ancora una volta si dovesse raccogliere il vapore, condensarlo e farne evaporare una parte, si otterrebbe un vapore ancora più ricco del componente più volatile. Pertanto, mediante una serie di evaporazioni e condensazioni successive, si otterrà un vapore sempre più ricco del componente più volatile, fino a separarlo completamente.

L'arricchimento, in ogni stadio, sarà tanto maggiore e quindi il numero di stadi richiesti per la completa separazione tanto minore, quanto più grande è la differenza di volatilità dei componenti.

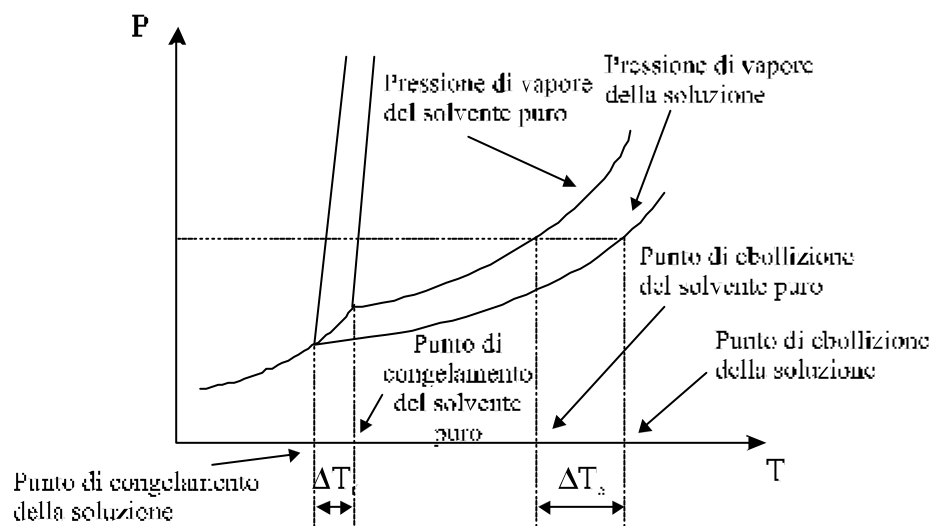
In pratica il processo di distillazione viene fatto avvenire in modo continuo, cioè si fa avvenire molte volte in un solo apparecchio il processo di evaporazione e di condensazione della miscela a diversa composizione.

8.6 PROPRIETÀ COLLIGATIVE DELLE SOLUZIONI.

Si intende per **proprietà colligative** di una soluzione *le proprietà che dipendono solo dal numero di particelle (molecole) presenti in soluzione*.

Ebullioscopia e crioscopia.

La variazione della pressione di vapore è accompagnata da variazioni di altre proprietà quali il punto di ebollizione ed il punto di congelamento. L'andamento qualitativo di tali variazioni può essere dedotto dal diagramma di stato del solvente. Si riporta a tal fine sullo stesso grafico il diagramma di stato di un solvente puro e quello di una soluzione costituita da tale solvente e da uno o più soluti non volatili.



Si vede quindi come un aumento della concentrazione del soluto aumenti l'abbassamento del punto di solidificazione e l'innalzamento del punto di ebollizione.

D'altra parte, tale effetto poteva essere evidenziato osservando che in una qualunque soluzione in cui i soluti sono non volatili, la tensione di vapore della soluzione P è uguale a quella del solvente p_1 , essendo il vapore in equilibrio con la soluzione

$$P = p_1 = x_1 \cdot p_1^0 = x_1 \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right)$$

dove x_1 e ΔH_v sono rispettivamente la frazione molare e l'entalpia di evaporazione del solvente.

Ad ogni temperatura la tensione di vapore P della soluzione è minore di quella p_1^0 del solvente puro ($x_1 < 1$). Poiché la temperatura di ebollizione T_e è la temperatura alla quale la tensione di vapore è uguale alla pressione atmosferica, l'abbassamento della tensione di vapore dovuto alla presenza del soluto fa sì che, affinché si ristabilisca l'equilibrio la tensione di vapore della soluzione eguagli nuovamente la pressione atmosferica. Ciò può ottenersi solo con un aumento di temperatura. Pertanto la temperatura di ebollizione della soluzione è maggiore di quella del solvente puro. Analogo discorso vale per la temperatura di fusione o di congelamento T_f , per cui si verifica che la temperatura di congelamento della soluzione è minore di quella del solvente puro.

Esperimenti effettuati su un gran numero di soluzioni, hanno permesso di ricavare delle relazioni quantitative fra le variazioni delle temperature di solidificazione ed ebollizione e la concentrazione del soluto. Le relazioni in questione assumono una forma molto semplice se la concentrazione del soluto viene espressa in molalità. Si ha rispettivamente per l'abbassamento del punto di gelo (**abbassamento crioscopico**) e l'innalzamento del punto di ebollizione (**innalzamento ebullioscopico**):

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

ove m rappresenta la molalità del soluto.

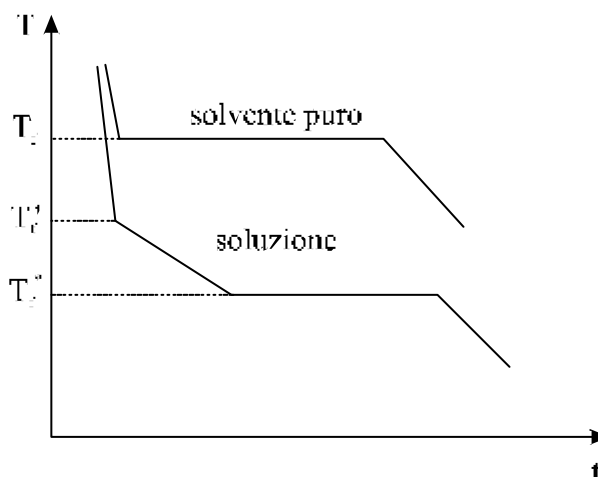
Le due costanti K_f (**costante crioscopica**) e K_e (**costante ebullioscopica**) rappresentano rispettivamente l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico di una soluzione di molalità unitaria di un qualsiasi soluto in quel solvente. I valori di K_f e K_e dipendono dalla natura del solvente, poiché dipendono dal suo peso molecolare, dalla sua temperatura di ebollizione o di solidificazione e dalla sua entalpia di evaporazione o di sublimazione, mentre sono costanti rispetto alla natura del soluto, alla temperatura ed alla concentrazione del soluto. Va osservato che la costanza rispetto alla concentrazione è vera sempre che si abbia a che fare con soluzioni ideali.

Curve di raffreddamento.

Si è visto che la presenza di un soluto ha l'effetto di abbassare il punto di congelamento del solvente. La solidificazione di una parte del solvente fa sì che la soluzione, in equilibrio con il solvente solido, si concentri. Se continuiamo a sottrarre calore al sistema abbiamo la solidificazione di altro solvente, ma la solidificazione avviene a una temperatura più bassa del punto di solidificazione iniziale. Questo comportamento è illustrato dalla figura qui a lato in cui si sono riportate le curve di raffreddamento di un liquido puro e di una soluzione avente tale liquido come solvente.

Si ha la seguente situazione.

- Per il liquido puro, la temperatura si abbassa fino al suo punto di solidificazione T_f e quindi resta costante fino a che tutto il liquido non ha solidificato per poi riprendere a diminuire.
- Per la soluzione, la temperatura si abbassa fino alla temperatura T_f' alla quale inizia a solidificare il solvente (il ΔT_f è quello che abbiamo imparato a



calcolare). La temperatura della soluzione, però, non si arresta perché solidificando il solvente, la concentrazione m del soluto aumenta e con essa aumenta il ΔT_f . La temperatura della soluzione continua quindi ancora ad abbassarsi fino alla temperatura T_f^* , detta *temperatura eutettica* e caratteristica della coppia soluto-solvente, con una pendenza minore per effetto del calore sviluppato dalla solidificazione del solvente (calore latente di solidificazione). Giunta alla temperatura T_f^* , la soluzione è diventata satura, la concentrazione m del soluto e quindi il ΔT_f non possono più aumentare. Un'ulteriore solidificazione del solvente comporta una precipitazione del soluto. La temperatura della soluzione resterà quindi costante fino alla completa solidificazione della soluzione.

Pertanto, le soluzioni non hanno un punto di solidificazione T_f come i liquidi puri, ma un intervallo $T_f - T_f^*$ di solidificazione.

L'uso del sale sulle strade ghiacciate costituisce una applicazione dell'abbassamento del punto di gelo delle soluzioni. Aggiungendo sale al ghiaccio, quest'ultimo fonde perché si origina una soluzione il cui punto di gelo è più basso della temperatura del ghiaccio, a patto che questa non sia inferiore a -21°C T_f^* per la soluzione $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$).

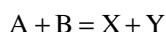
Capitolo 9

CINETICA CHIMICA

9.1 EQUAZIONE DI REAZIONE.

Si intende per **reazione chimica** un processo in cui, date alcune specie chimiche, A e B , dette reagenti queste interagiscono tra loro trasformandosi in specie chimiche diverse, X e Y , dette prodotti della reazione.

Una reazione chimica viene indicata simbolicamente con un'equazione di questo tipo:



detta *equazione di reazione*.

Abitualmente al segno di uguale si sostituisce una freccia orientata verso i prodotti, quando si vuole sottolineare che il processo avviene, o può avvenire, da sinistra verso destra in modo completo. Quando si vuole evidenziare che il processo avviene solo in modo parziale o può avvenire in entrambi i versi, si adopera una doppia freccia. In questo caso la reazione viene detta *reazione di equilibrio*.

Scritti i reagenti ed i prodotti della reazione, occorre eseguire quello che si chiama **il bilanciamento dell'equazione di reazione** e cioè fare in modo che il numero ed il tipo degli atomi presenti nei reagenti sia esattamente uguale al numero ed al tipo degli atomi presenti nei prodotti.

9.2 CALORE DI REAZIONE - CALORE DI FORMAZIONE - LEGGE DI HESS.

Tutte le reazioni chimiche sono accompagnate da sviluppo o assorbimento di energia, che si manifesta generalmente come calore. Il calore svolto o assorbito nel corso di una reazione chimica prende il nome di **calore di reazione**. Il calore costituisce una forma di energia, ed è pertanto possibile trasformare l'energia del sistema chimico in calore e viceversa.

In una reazione fatta avvenire a pressione costante e in cui si abbia solo lavoro dovuto a variazione di volume, il calore di reazione Q è uguale alla diminuzione di una funzione di stato del sistema chimico, detta entalpia ed indicata con il simbolo H :

$$Q = \Delta H$$

Poiché l'entalpia è una funzione di stato, la sua variazione in qualsiasi trasformazione è data semplicemente dalla differenza dei valori che essa assume nello stato finale e nello stato iniziale. Nel caso particolare di una reazione chimica la variazione di entalpia è data quindi dalla differenza tra l'entalpia dei prodotti e quella dei reagenti, indipendentemente dalla particolare via seguita nel far avvenire la reazione. Pertanto quando due o più sostanze reagiscono tra di loro, a pressione costante, per formare dei prodotti, la differenza fra l'entalpia H_p dei prodotti e quella H_r dei reagenti è uguale alla variazione di entalpia ΔH che ha subito il sistema per effetto della reazione:

- se il contenuto termico dei prodotti è minore del contenuto termico dei reagenti ($H_p < H_r$), la variazione di entalpia nel corso della reazione è negativa $\Delta H < 0$. Questa differenza di entalpia viene ceduta dal sistema all'ambiente come calore di reazione (**reazioni esotermiche**);
- se il contenuto termico dei prodotti è maggiore del contenuto termico dei reagenti ($H_p > H_r$), la variazione di entalpia nel corso della reazione è positiva $\Delta H > 0$. Questa differenza viene assorbita dal sistema dall'ambiente (**reazioni endotermiche**).

Il valore assoluto delle entalpie delle sostanze non è noto, ma, poiché interessano solo le differenze di entalpia, si è attribuito convenzionalmente alle sostanze elementari (formate da atomi uguali) nello stato fisico stabile alla pressione di 1 atmosfera ed alla temperatura di 25°C, un'entalpia $H=0$.

Quanto detto ci porta come conseguenza all'affermazione della cosiddetta **legge di Hess**: *la variazione di entalpia connessa ad una trasformazione chimica o fisica è pari alla somma algebrica delle variazioni di entalpia che si hanno nei singoli stadi in cui la reazione si può scomporre, anche solo idealmente, indipendentemente quindi da quale sia il vero cammino seguito dalla reazione, e cioè se vi siano realmente reazioni parziali intermedie e quali esse siano.*

Si definisce **calore di formazione** o **entalpia di formazione** di un composto chimico *la variazione di entalpia ΔH_f che si ha nella sintesi, anche ipotetica, di una mole di esso, a partire dagli elementi che lo costituiscono.* È però importante definire *lo stato fisico* di ogni composto (solido, liquido o gassoso), perché le entalpie di formazione, come i ΔH di ogni reazione, sono influenzate da questi fattori.

9.3 REAZIONI SPONTANEE E REAZIONI REVERSIBILI.

Le reazioni chimiche, come tutte le trasformazioni che si hanno in natura, decorrono nella direzione in cui si ha una diminuzione di energia libera:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Pertanto saranno **reazioni spontanee**, le reazioni

- a) esotermiche ($\Delta H < 0$) che comportano un aumento di entropia ($\Delta S > 0$);
- b) esotermiche ($\Delta H < 0$) che comportano una diminuzione di entropia ($\Delta S < 0$), purché si abbia $|T \Delta S| < |\Delta H|$;
- c) endotermiche ($\Delta H > 0$) purché il processo comporti un aumento di entropia ($\Delta S > 0$) tale che risulti $T \Delta S > \Delta H$.

La maggior parte delle reazioni chimiche sono, come le trasformazioni di stato, **reazioni reversibili**, cioè tendono a procedere in un verso perché ciò comporta una diminuzione di entalpia del sistema e nel verso opposto perché ciò comporta un aumento di entropia del sistema.

Quando la tendenza verso il maggior disordine è bilanciata dalla tendenza verso la minore energia, si ha:

$$T \cdot \Delta S = \Delta H$$

la variazione di energia libera diventa uguale a zero ($\Delta G = 0$) ed il sistema si dice in **equilibrio dinamico**.

9.4 VELOCITÀ DELLE REAZIONI CHIMICHE.

Una reazione chimica ha due caratteristiche generali della massima importanza: la posizione dell'equilibrio e la velocità di reazione.

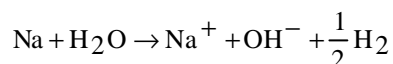
Lo studio della posizione di equilibrio è argomento dell'equilibrio chimico, mentre lo studio delle velocità di reazione e la loro dipendenza dalle condizioni sperimentali costituisce l'oggetto della cinetica chimica.

Nella trattazione dell'equilibrio chimico, si considerano soltanto le stabilità relative dei prodotti e dei reagenti e le loro concentrazioni relative all'equilibrio, ma non la sequenza degli atti reattivi tra lo stato iniziale e quello finale.

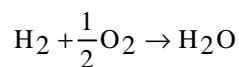
Nella trattazione della velocità di reazione, si considerano non soltanto le velocità con le quali i reagenti vengono trasformati in prodotti, ma anche la successione dei processi fisici e chimici attraverso la quale avviene la trasformazione.

Le velocità delle reazioni chimiche variano entro intervalli molto ampi e sono influenzate da numerosi parametri.

Alcune reazioni chimiche sono, anche a temperatura ambiente, così veloci da apparire istantanee, come ad esempio la reazione fra sodio ed acqua:



Altre reazioni sono, invece, così lente da rendere impossibile l'osservazione di variazioni apprezzabili del sistema nel decorso di anni, come ad esempio la combinazione tra idrogeno ed ossigeno a temperatura ambiente:



Questa stessa reazione, a temperatura elevata, diventa così veloce da essere esplosiva.

Si definisce **velocità di reazione** la *variazione, nell'unità di tempo, del numero di moli di un reagente o di un prodotto*

$$v = \left| \frac{\Delta n}{\Delta t} \right|$$

Nella maggior parte dei casi è conveniente riferire la velocità di reazione a variazioni di concentrazione, ossia definire la velocità di reazione come *la variazione, nell'unità di tempo, della concentrazione molare di un reagente o di un prodotto*

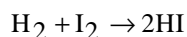
$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

Tuttavia, poiché le sostanze allo stato condensato hanno un volume proprio che varia proporzionalmente alla massa della sostanza e quindi hanno concentrazione costante nel corso della reazione, anche se il numero di moli varia, per tali sostanze la velocità non può essere misurata come variazione della concentrazione nel tempo.

Poiché la velocità di una reazione chimica può variare nel corso della reazione, si preferisce indicare la velocità di una reazione chimica come la derivata rispetto al tempo del numero di moli di un reagente o di un prodotto ovvero il limite cui tende il rapporto $\Delta n/\Delta t$, quando l'intervallo di tempo Δt tende a zero:

$$v = \left| \frac{dn}{dt} \right| = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right)$$

Ad esempio, consideriamo la reazione



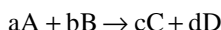
la velocità di tale reazione è espressa da:

$$v = -\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{I}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{HI}}}{dt}$$

in cui:

- il segno meno davanti alle prime due espressioni dipende dal fatto che, durante il decorso della reazione, il numero di moli di idrogeno e iodio diminuisce;
- il coefficiente $\frac{1}{2}$ davanti alla terza espressione tiene conto della stechiometria della reazione; se si vuole infatti definire la velocità in modo univoco occorre tener conto del fatto che per ogni molecola di idrogeno o di iodio consumata si formano due molecole di acido iodidrico.

Per una reazione generica:

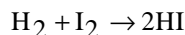


la velocità sarà espressa da:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

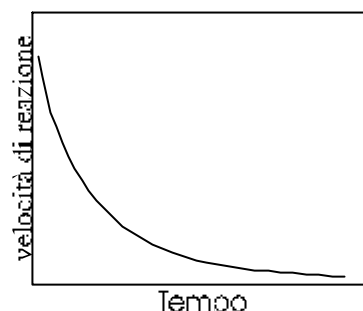
9.5 EQUAZIONE CINETICA ED ORDINE DI REAZIONE.

Affinché avvenga la reazione:

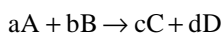


è necessario che una molecola di idrogeno urti una molecola di iodio in modo che, a seguito della collisione, si abbia una nuova disposizione degli atomi.

Le velocità delle reazioni chimiche saranno quindi proporzionali al numero di collisioni al secondo che avvengono tra i reagenti. Poiché se si aumenta il numero di molecole in un dato volume, aumenta il numero di urti al secondo, la velocità della reazione tra idrogeno e iodio sarà proporzionale alle concentrazioni delle molecole di idrogeno e di iodio. Inoltre dato che i reagenti sono continuamente consumati, le loro concentrazioni e con esse la velocità della reazione diminuiscono col procedere della reazione. Ne segue che il numero di moli di idrogeno e quello di moli di iodio diminuiranno (mentre il numero di moli di acido iodidrico aumenterà) con velocità decrescenti nel tempo.



Per una generica reazione:



la velocità di reazione sarà data dalla seguente equazione, detta **equazione cinetica**,

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

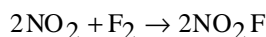
in cui:

- la costante k , detta **costante cinetica** o **costante di velocità**, è determinata dalla natura dei reagenti e dalla temperatura;
- gli esponenti m ed n rappresentano il numero di molecole di A e B , rispettivamente, che debbono contemporaneamente urtarsi perché abbia luogo la reazione. È importante notare che non vi è di solito alcuna relazione fra i coefficienti stechiometrici (a e b) ed m ed n , i quali debbono essere sempre determinati sperimentalmente e non possono essere dedotti dall'equazione di reazione.

Si usa dire che la reazione è *di ordine m rispetto al reagente A e di ordine n rispetto al reagente B* .

La somma degli esponenti ($m+n$) prende il nome di **ordine della reazione**.

Consideriamo ad esempio la reazione



Se tale reazione avvenisse per l'urto contemporaneo di due molecole di biossido di azoto ed una molecola di fluoro, gli esponenti m e n dell'equazione cinetica sarebbero rispettivamente uguali a 2 ed 1 ossia ai coefficienti di reazione. Si è trovato sperimentalmente, invece, che la reazione è descritta dalla seguente equazione cinetica:

$$v = k \cdot C_{NO_2} \cdot C_{F_2}$$

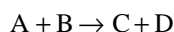
9.6 MECCANISMI DI REAZIONE.

Affrontiamo ora il problema di ottenere una completa descrizione chimica di come le molecole reagenti vengano trasformate in prodotti.

In alcune reazioni questa trasformazione avviene con un solo atto reattivo: due molecole reagenti si urtano e come risultato si formano le molecole del prodotto osservate. Tuttavia la maggior parte delle reazioni chimiche non segue un cammino tanto semplice, ma è il risultato di diversi stadi di reazione. Ciascuno di questi stadi viene chiamato **processo elementare**, poiché ciascuno di essi è un evento semplice in cui avviene una certa trasformazione. *L'insieme dei processi elementari attraverso cui avviene un processo globale viene detto **meccanismo di reazione**.*

Il meccanismo di una reazione deve essere determinato sperimentalmente; per comprendere come ciò possa essere fatto, si devono prima discutere i tre tipi di processi elementari. I processi elementari vengono classificati secondo il numero di molecole che vi partecipano. Un evento a cui partecipa una sola molecola di reagente, viene chiamato *processo monomolecolare*; un processo cui partecipano due molecole di reagenti viene detto *processo bimolecolare* ed un processo cui partecipano tre particelle di reagenti viene chiamato *processo trimolecolare*.

È già stato messo in evidenza che l'ordine di una reazione non può in genere essere previsto dalla stechiometria della reazione complessiva. Tuttavia, l'ordine di un processo elementare può essere previsto. Per esempio, si consideri il processo elementare bimolecolare nella sua forma generale



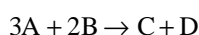
Affinché una molecola di A ed una molecola di B possano reagire, è per lo meno necessario che esse urtino tra loro. La velocità a cui questa collisione si verifica è direttamente proporzionale alle concentrazioni di A e di B. Quindi ogni processo elementare bimolecolare deve essere del secondo ordine e quindi:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

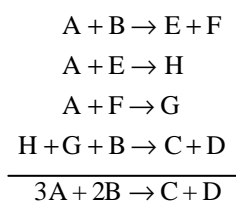
Generalizzando si ha che *in un processo elementare molarità e ordine sono gli stessi*: un processo monomolecolare è del primo ordine; un processo bimolecolare è del secondo ordine ed un processo trimolecolare è del terzo ordine. Tuttavia, va ben compreso che la formulazione contraria non è vera: non tutte le reazioni del primo ordine sono monomolecolari; non tutte le reazioni del secondo ordine sono bimolecolari e non tutte le reazioni del terzo ordine sono trimolecolari.

Si deve trovare adesso come l'ordine e la velocità di una reazione globale, osservati sperimentalmente, siano legati all'ordine ed alla velocità dei processi elementari che costituiscono il suo meccanismo. Fortunatamente questo problema ha una risposta semplice e diretta per la maggior parte delle reazioni.

Si consideri l'ipotetica reazione



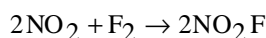
con l'ipotetico meccanismo



I prodotti C e D sono il risultato di una sequenza di quattro processi elementari ed è indiscutibile che i prodotti non potranno formarsi con una velocità maggiore di quella dello stadio più lento della sequenza. Quindi, se uno stadio è molto più lento degli altri, la velocità della reazione complessiva sarà da esso limitata, e più precisamente sarà uguale alla velocità di questo stadio. Di conseguenza, il processo elementare più lento di una sequenza viene chiamato *stadio determinante della velocità* e *l'equazione cinetica di un processo chimico che avviene in più stadi è uguale all'equazione cinetica dello stadio determinante*.

Quindi, di regola, i valori numerici degli esponenti m e n dell'equazione cinetica vengono determinati sperimentalmente e se non coincidono con i coefficienti di reazione si cerca di ipotizzare un meccanismo di reazione a più stadi che giustifichi i valori trovati.

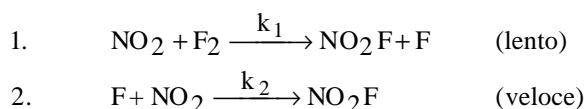
Ad esempio, consideriamo la reazione



che abbiamo già detto essere del secondo ordine

$$v = k \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{F}_2}$$

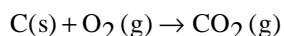
L'equazione cinetica indica che sia NO_2 sia F_2 prendono parte allo stadio determinante la velocità, ma la stechiometria mostra che una reazione tra NO_2 e F_2 deve produrre qualcosa oltre a NO_2F . Questi due fatti suggeriscono che il meccanismo più probabile della reazione è



Il primo processo bimolecolare è lo stadio determinante la velocità. La sua velocità, e così quella della reazione globale, è del secondo ordine. Poiché la reazione complessiva procede alla stessa velocità della reazione 1, il valore sperimentale della costante cinetica deve essere uguale a k_1 .

È da tener presente che *le concentrazioni delle sostanze pure allo stato condensato non compaiono nell'equazione cinetica*, poiché il loro valore non varia nel corso della reazione.

Ad esempio, consideriamo la reazione di combustione del carbonio



l'equazione cinetica è espressa da

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2}$$

e, come si vede, la concentrazione del carbonio (solido alla temperatura di reazione), essendo costante a temperatura costante, è conglobata nella costante k .

Se la stessa reazione, invece di avvenire in un recipiente chiuso, avvenisse all'aria, poiché la concentrazione nell'aria non può mutare per effetto della scomparsa delle moli di ossigeno consumate nella combustione, si avrà:

$$v = k$$

La reazione, in questo caso, è di ordine zero ed il carbonio si consuma con velocità costante nel tempo.

In alcuni casi *lo stadio determinante la velocità di una reazione chimica è di natura fisica*.

Ad esempio, immaginiamo di bruciare del carbonio contenente delle impurezze che, per effetto della combustione, formino ossidi non volatili (ceneri). In tal caso l'ossigeno dell'aria per reagire con il carbonio dovrà diffondere attraverso lo strato di ceneri. In queste condizioni la velocità della reazione di combustione del carbonio dipenderà dalla velocità con cui l'ossigeno diffonde attraverso lo strato di ceneri. Detta ΔC la differenza tra le concentrazioni di ossigeno a monte e a valle dello strato di ceneri avente spessore ΔX , l'ossigeno diffonderà con velocità

$$v = A \cdot D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X}$$

dove A è la superficie dello strato e D una costante detta *coefficiente di diffusione* che cresce con la porosità dello strato e con la temperatura. Col procedere della reazione, lo strato di ceneri va aumentando di spessore, per cui la velocità di combustione del carbonio andrà diminuendo nel tempo.

9.7 EFFETTI DELLA TEMPERATURA E TEORIA DELLE COLLISIONI.

È ragionevole supporre che quasi tutte le reazioni chimiche procedano più velocemente alle alte temperature. Di regola, la velocità di reazione aumenta di un fattore di circa 2 o 3 per ogni 10°C di aumento della temperatura, tenendo conto che la quantità dell'aumento varia da reazione a reazione.

Per capire perché la temperatura influenza le velocità di reazione in questo modo, dobbiamo esaminare il comportamento delle molecole presenti in un sistema di reazione.

Una delle più semplici teorie sul modo in cui i vari fattori influenzano la velocità di reazione è la **teoria delle collisioni**.

Il postulato base di questa teoria è che la velocità di una reazione è proporzionale al numero di collisione per secondo fra le molecole reagenti. Qualsiasi cosa in grado di aumentare la frequenza delle collisioni aumenterà la velocità. Ragionevolmente è impossibile che ogni collisione fra i reagenti provochi realmente una trasformazione chimica. In un gas o in un liquido, le molecole dei reagenti sopportano un numero enorme di collisioni al secondo. Se ciascuna di esse avesse effetto, tutte le reazioni avverrebbero istantaneamente.

In realtà, di tutte le collisioni che avvengono, solo una frazione molto piccola provoca la trasformazione chimica e questo viene spiegato da due ragioni fondamentali:

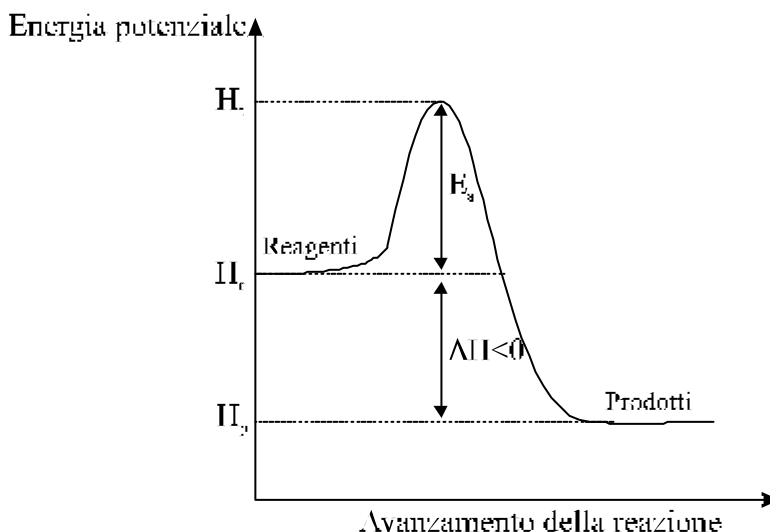
- in molti casi, quando due reagenti collidono, perché la reazione avvenga i loro atomi devono essere orientati correttamente;
- le molecole dei reagenti, anche se correttamente orientate, devono possedere nell'insieme un certo minimo di energia cinetica, detta **energia di attivazione E_a** , il cui valore dipende dalla natura dei reagenti ed è quindi caratteristica per ogni reazione chimica. Pochissime molecole possiedono questo minimo di energia.

Di tali due motivazioni la fondamentale è senza dubbio la seconda e quindi, in genere, solo di essa si tiene conto.

Una trasformazione chimica comporta una riorganizzazione dei legami chimici. In generale, vecchi legami vengono rotti e nuovi se ne formano. Perché questo avvenga durante una collisione, i nuclei delle particelle reagenti devono trovarsi nelle giuste posizioni. Questo richiede che le molecole collidenti posseggano una sufficiente energia di collisione.

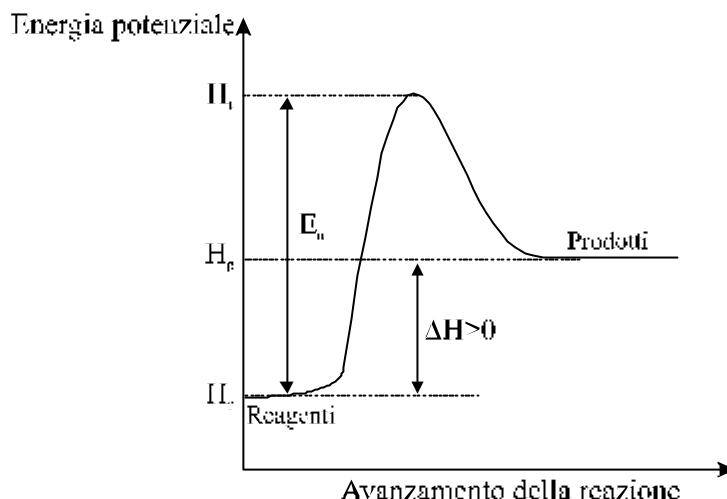
Per esempio, se due molecole che si muovono lentamente collidono, la repulsione delle due nubi elettroniche non permette alle molecole di avvicinarsi oltre un certo limite. Solo le molecole che si muovono velocemente (che hanno energia cinetica elevata) possono collidere con forza sufficiente da permettere che i loro nuclei e gli elettroni superino le repulsioni, realizzando la rottura e la formazione dei legami. Ad alte temperature, la frazione totale di molecole che possiedono questa minima energia è più grande di quella che esiste a temperature più basse.

Quando due molecole reagenti si urtano in una collisione, rallentano, si fermano e quindi si staccano allontanandosi. Se durante la collisione avviene la reazione, le particelle che si separano risultano chimicamente diverse da quelle che hanno dato la collisione. Quando rallentano, l'energia cinetica totale posseduta diminuisce, il che significa che la loro energia potenziale totale deve aumentare. La relazione tra l'energia di attivazione E_a e l'energia potenziale totale dei reagenti può essere espressa graficamente da un diagramma dell'energia potenziale. Un tipico diagramma relativo ad una reazione è riportato nella figura di lato. L'energia di attivazione appare come una "collina" di energia potenziale fra i reagenti e i prodotti. Soltanto le molecole che possiedono un'energia più grande di E_a sono capaci di "scalare" la collina e dare i prodotti. Quando due molecole reagenti si



urtano, rallentano e la loro energia cinetica si trasforma in energia potenziale: esse iniziano a “scalare” la barriera di energia potenziale verso i prodotti. Se le loro energie cinetiche iniziali sono più piccole di E_a , non riescono a raggiungere la sommità della collina. Così ricadono verso i reagenti, staccandosi senza che avvengano trasformazioni chimiche e con la loro originale energia cinetica; non avviene nessuna reazione. D'altra parte, se le loro energie cinetiche combinate sono uguali o più grandi di E_a , esse sono in grado di superare la barriera di energia di attivazione e formare i prodotti. Il momento della reazione in cui i legami dei reagenti si rompono ed si formano i nuovi legami è detto **stato di transizione** e corrisponde al punto più alto del diagramma dell'energia potenziale. La specie che esiste in quell'istante, con i legami parzialmente formati e parzialmente rotti, è chiamata **complesso attivato**.

Nella figura è riportato anche il calore di reazione: la differenza tra l'energia potenziale dei prodotti e l'energia potenziale dei reagenti. La reazione riportata è esotermica, poiché i prodotti hanno un'energia potenziale più bassa di quella dei reagenti. Nella figura qui di lato è, invece, riportato un diagramma dell'energia potenziale per una reazione endotermica. In questo caso i prodotti si trovano a un'energia potenziale più alta di quella dei reagenti e, in termini di calore di reazione, un aumento di energia è necessario per formare i prodotti. Quando procedono le reazioni endotermiche hanno un effetto raffreddante, perché c'è una conversione dell'energia cinetica in energia potenziale. Non appena l'energia cinetica totale diminuisce, diminuisce anche l'energia cinetica media, abbassando la temperatura.



In un sistema gassoso alla temperatura T la frazione di molecole con energia cinetica superiore ad un valore prefissato E^* è data dall'espressione:

$$\frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{E^*}{R \cdot T}\right)$$

Ad ogni temperatura T esiste quindi una ben determinata frazione di molecole con energia cinetica maggiore dell'energia di attivazione. Il fattore che tiene conto di questa frazione di molecole capaci di dar luogo a collisioni efficaci è la costante cinetica legata alla temperatura della **legge di Arrhenius**:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

dove A è una costante, detta *fattore di frequenza*, ed E_a è l'energia di attivazione.

Poiché le costanti cinetiche e con esse le velocità di reazione crescono esponenzialmente con la temperatura, il modo più semplice per accelerare una reazione chimica è aumentare la temperatura. L'effetto di una variazione di temperatura sulla velocità di reazione sarà tanto più marcato quanto più elevata è l'energia di attivazione.

In molti casi, però, non è possibile o non è conveniente aumentare la temperatura. In tali casi la velocità della reazione può essere aumentata impiegando una sostanza supplementare nota come **catalizzatore**. Tali sostanze possono avere una parte transitoria nelle reazioni chimiche dando luogo a composti intermedi, ma questi ultimi non fanno parte dei prodotti finali e pertanto non si consumano con il procedere della reazione. Al termine della reazione il catalizzatore risulterà chimicamente invariato. Benché il meccanismo di azione di un catalizzatore non sia completamente noto, si ritiene che mutando il cammino della reazione ne abbassi l'energia di attivazione, ossia che l'azione del catalizzatore consista essenzialmente nella formazione di un complesso attivato la cui energia sia minore di quella del complesso attivato che si forma in assenza di catalizzatore.

Capitolo 10

L'EQUILIBRIO CHIMICO

In una qualsiasi trasformazione in cui non si ha una effettiva e completa trasformazione di una fase o di una sostanza in un'altra, si raggiunge uno stato di equilibrio; in tali condizioni le fasi o le sostanze coesistono in miscela e, almeno macroscopicamente, non subiscono ulteriori variazioni nel tempo. Le concentrazioni che si stabiliscono, quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, riflettono la tendenza intrinseca degli atomi a raggrupparsi sia come molecole dei reagenti che come molecole dei prodotti. Descrivendo lo stato di equilibrio in maniera quantitativa, si sarà in grado di sostituire definizioni qualitative sulla *tendenza di una reazione ad avvenire*, con espressioni numeriche definite, capaci di stabilire fino a che punto i reagenti si tramutano in prodotti.

In particolare una reazione chimica non è mai “completa”; si considera completa quella reazione che è così fortemente spostata in una direzione che gli usuali metodi di analisi sono insufficienti a rivelare le piccolissime quantità di reagenti che non si sono trasformate.

Uno stato di equilibrio è caratterizzato dall'essere:

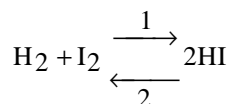
- a) *invariante nel tempo*: un sistema in equilibrio mantiene costante nel tempo le sue proprietà, se le condizioni restano le stesse;
- b) *dinamico*: si dimostra sperimentalmente che, in un sistema all'equilibrio, nell'unità di tempo un ugual numero di molecole passa da uno degli stati all'altro; ciò è conseguenza dell'eguaglianza di velocità di trasformazioni opposte;
- c) *raggiunto spontaneamente ed indifferentemente a partire da uno qualsiasi degli stati coesistenti*;
- d) *stabile*: se un sistema viene allontanato dallo stato di equilibrio da una perturbazione esterna che modifica uno dei fattori che determinano lo stato di equilibrio, reagisce e si sposta per raggiungere una nuova condizione di equilibrio. Nel far ciò il sistema tende a minimizzare la perturbazione esterna, secondo quanto espresso dal principio di Le Chatelier.

Lo stato di equilibrio viene rappresentato con due frecce parallele e di verso discorde poste tra le fasi o specie in equilibrio.

Ricordando che la condizione di equilibrio corrisponde all'annullamento della variazione di energia libera, lo stato di equilibrio può essere inteso come un compromesso tra due tendenze opposte: la spinta da parte delle molecole ad assumere lo stato di minima energia e la spinta verso uno stato di massimo caos molecolare o massima entropia.

10.1 DALLE VELOCITÀ DI REAZIONE ALL'EQUAZIONE CHE REGOLA LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO: LA LEGGE DI AZIONE DI MASSA.

Si consideri un recipiente di volume V che contenga idrogeno e iodio alla temperatura T . Queste due sostanze tenderanno a reagire secondo il verso 1 della reazione



per portare il sistema in uno stato di minore energia, essendo il contenuto termico (entalpia) dell'acido iodidrico minore di quello di idrogeno e iodio.

L'acido iodidrico che si forma tenderà a sua volta a decomporsi secondo il verso 2 della reazione per portare il sistema in uno stato di maggior disordine, essendo il grado di disordine (entropia) di idrogeno e iodio maggiore di quello dell'acido iodidrico.

Le velocità della reazione nei due versi saranno espresse dalle seguenti equazioni cinetiche:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{HI}]^2$$

avendo indicato con le parentesi quadre le concentrazioni molari.

Col procedere della reazione le concentrazioni di idrogeno e iodio andranno diminuendo e quella di acido iodidrico aumentando. Ne segue che le velocità v_1 e v_2 andranno, nel tempo, rispettivamente diminuendo ed aumentando fino a diventare uguali, secondo lo schema qui a lato, ed il sistema è in equilibrio.

In queste condizioni si ha:

$$v_1 = v_2;$$

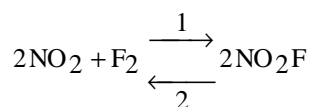
$$k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot [\text{HI}]^2$$

da cui:

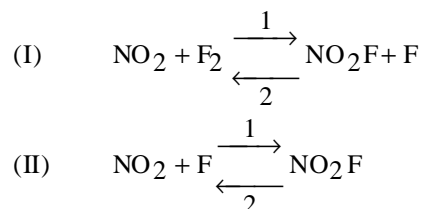
$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Questa equazione prende il nome di **legge dell'azione di massa**, la costante K il nome di **costante di equilibrio** e le concentrazioni che soddisfano questa equazione il nome di *concentrazioni all'equilibrio*.

La medesima trattazione può essere estesa anche a reazioni che procedono in più stadi. Si consideri ad esempio la reazione:



che sappiamo avvenire in due stadi:



La condizione di equilibrio in questo sistema è che ogni stadio ed il suo inverso abbiano la stessa velocità:

$$(v_1)_{\text{(I)}} = (v_2)_{\text{(I)}}$$

$$(v_1)_{\text{(II)}} = (v_2)_{\text{(II)}}$$

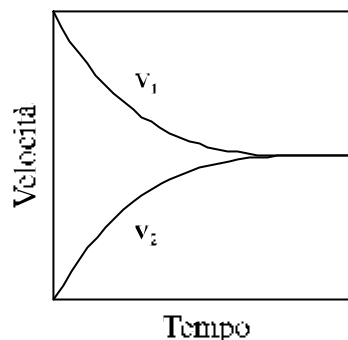
cioè:

$$(k_1)_{\text{(I)}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2] = (k_2)_{\text{(I)}} \cdot [\text{NO}_2\text{F}] \cdot [\text{F}]$$

$$(k_1)_{\text{(II)}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}] = (k_2)_{\text{(II)}} \cdot [\text{NO}_2\text{F}] \cdot [\text{F}]$$

Moltiplicando tra loro i primi membri ed i secondi membri delle due equazioni e semplificando si avrà:

$$(k_1)_{\text{(I)}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2] \cdot (k_1)_{\text{(II)}} \cdot [\text{NO}_2\text{F}] \cdot [\text{F}] = (k_2)_{\text{(I)}} \cdot [\text{NO}_2\text{F}] \cdot [\text{F}] \cdot (k_2)_{\text{(II)}} \cdot [\text{NO}_2\text{F}] \cdot [\text{F}]$$

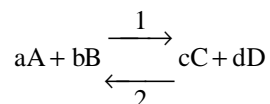


da cui:

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{F}_2]} = \frac{(k_1)_{\text{(I)}} \cdot (k_1)_{\text{(II)}}}{(k_2)_{\text{(I)}} \cdot (k_2)_{\text{(II)}}} = K$$

cioè gli esponenti cui vanno elevate le concentrazioni che compaiono nella legge dell'azione di massa coincidono sempre con i coefficienti di reazione, indipendentemente se la reazione avviene in uno o più stadi.

In generale, per una generica reazione



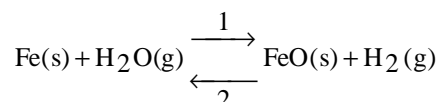
la legge di azione di massa è espressa da:

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

dove K rimane rigorosamente costante al variare delle attività di A, B, C e D, e dipende solo dalla natura di queste sostanze e dalla temperatura.

È da notare che, poiché *le concentrazioni delle sostanze pure allo stato condensato*, essendo costanti a temperatura costante, non compaiono nelle equazioni cinetiche, *non compariranno nemmeno nella legge dell'azione di massa*.

Ad esempio, per la reazione



la legge dell'azione di massa sarà espressa da:

$$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

Per le sostanze gassose può essere alle volte utile sostituire, nella legge dell'azione di massa, alle concentrazioni molari *le rispettive pressioni parziali*. In particolare, essendo $p_i = c_i R T$, se tutte e quattro le sostanze della reazione sono allo stato gassoso, si ha:

$$\frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b} = K \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_p$$

dove $\Delta n = c + d - (a + b)$ rappresenta la differenza fra il numero di moli dei prodotti e quello dei reagenti. È evidente che se il numero di moli a sinistra e a destra della reazione è uguale, si ha $\Delta n = 0$ e $K_p = K$. Inoltre va ricordato che le sostanze pure allo stato condensato non influiscono sul Δn .

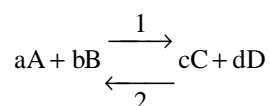
10.2 I PARAMETRI CHE POSSONO INFLUENZARE LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO.

Sebbene sia possibile fare dei calcoli che dicono qual è la composizione di un sistema all'equilibrio, molte volte, in realtà, non è necessario conoscere esattamente quali siano le concentrazioni all'equilibrio. Infatti, può essere semplicemente utile conoscere quali azioni possiamo compiere per aumentare o diminuire la quantità di un dato prodotto o reagente. A tal fine si fa ricorso al principio di Le Chatelier, secondo il quale se un sistema all'equilibrio viene assoggettato ad una perturbazione o ad una sollecitazione atta a modificare qualcuno dei fattori che determinano lo stato di equilibrio, il sistema reagirà in modo da rendere minimo l'effetto della perturbazione. Pertanto il principio di Le Chatelier è di grande aiuto quando si trattino gli equilibri chimici, poiché permette di prevedere la risposta qualitativa di un sistema di fronte a cambiamenti delle condizioni esterne.

I fattori che possono influenzare lo stato di equilibrio di un sistema sono:

- la temperatura;
- il volume;
- la pressione;
- i catalizzatori;
- la concentrazione delle specie all'equilibrio.

Per poter valutare gli effetti di tali fattori sulle condizioni di equilibrio di un sistema chimico occorre ricordare che per la generica reazione chimica



la posizione di equilibrio è determinata dai valori che assumono le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti nella legge dell'azione di massa

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

quando le velocità della reazione diretta e della reazione inversa

$$v_d = k_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_i = k_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

divengono uguali. In particolare ricordando la definizione di concentrazione molare e la legge di Arrhenius

$$[A]^a = \frac{n_A^a}{V^a}; \quad [B]^b = \frac{n_B^b}{V^b}; \quad [C]^c = \frac{n_C^c}{V^c}; \quad [D]^d = \frac{n_D^d}{V^d}$$

$$k_d = A_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right); \quad k_i = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right)$$

si ottengono le seguenti espressioni per la costante di equilibrio e per le velocità diretta ed inversa della reazione:

$$K = \frac{A_d}{A_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_d - E_i}{R \cdot T}\right) = \frac{A_d}{A_i} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \frac{1}{V^{(c+d)-(a+b)}}$$

$$v_d = A_d \cdot \frac{n_A^a \cdot n_B^b}{V^{a+b}} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right); \quad v_i = A_i \cdot \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{V^{c+d}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right)$$

dove E_d e E_i sono le energie di attivazione della reazione diretta ed inversa, V il volume del recipiente in cui avviene la reazione, mentre A_d e A_i sono delle costanti.

Effetti della variazione della temperatura.

Una variazione di temperatura su un sistema all'equilibrio influenza profondamente la posizione dell'equilibrio della reazione chimica, poiché modifica il valore della costante ed il sistema deve evolvere nel senso di raggiungere una nuova condizione di equilibrio alla nuova temperatura.

Un aumento di temperatura provoca un aumento sia della velocità della reazione diretta sia di quella della reazione inversa, per cui la condizione di equilibrio sarà raggiunta in minor tempo. Bisogna però tener presente che l'influenza della temperatura è tanto più marcata quanto più elevata è l'energia di attivazione.

In particolare:

- nelle reazioni endotermiche ($\Delta H > 0$), si ha $E_d > E_i$, per cui un aumento di temperatura accelererà la velocità della reazione diretta più di quanto acceleri quella della reazione inversa spostando l'equilibrio verso destra, ossia verso i prodotti. D'altra parte è facile osservare che per una reazione endotermica la costante di equilibrio aumenta all'aumentare della temperatura;
- nelle reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$), si ha $E_d < E_i$, per cui un aumento di temperatura accelererà la velocità della reazione inversa più di quanto acceleri la velocità della reazione diretta, spostando l'equilibrio verso sinistra, ossia verso i reagenti. D'altra parte per una reazione esotermica la costante di equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura.

Quindi un aumento di temperatura riduce il tempo necessario per raggiungere la condizione di equilibrio, ma sposta la posizione di equilibrio nel verso endotermico della reazione.

Una diminuzione di temperatura provoca l'effetto contrario, aumenta il tempo necessario per raggiungere la condizione di equilibrio e sposta la posizione dell'equilibrio nel verso esotermico della reazione.

Effetti della variazione del volume.

Una variazione di volume influisce su reazioni che avvengono con variazione di volume e, quindi, principalmente su equilibri tra specie in fase gassosa.

Una diminuzione di volume provoca un aumento sia della velocità della reazione diretta sia di quella della reazione inversa, per cui la condizione di equilibrio viene raggiunta in minor tempo. Bisogna però tener presente che l'influenza del volume è tanto più marcata quanto più grande è il valore dell'esponente cui il volume è elevato.

In particolare:

- nelle reazioni con diminuzione del numero di moli ($a+b < c+d$), la velocità della reazione diretta sarà accelerata da una diminuzione di volume più di quanto lo sia la velocità della reazione inversa, per cui la posizione di equilibrio si sposta verso destra, ossia verso i prodotti. D'altra parte, in tali reazioni, una diminuzione di volume rende il denominatore della costante di equilibrio più grande, per cui l'equilibrio può essere ristabilito solo con un aumento del numeratore, ossia con un aumento del numero di moli dei prodotti;
- nelle reazioni con aumento del numero di moli ($a+b > c+d$), la velocità della reazione inversa sarà accelerata da una diminuzione di volume più di quanto lo sia la velocità della reazione diretta, per cui la posizione di equilibrio si sposta verso sinistra, ossia verso i reagenti. D'altra parte, in tali reazioni, una diminuzione di volume rende il denominatore della costante di equilibrio più piccolo, per cui l'equilibrio può essere ristabilito solo con un aumento del denominatore, ossia con un aumento del numero di moli dei reagenti;
- nelle reazioni senza variazioni del numero di moli ($a+b = c+d$), la diminuzione di volume accelererà in eguale misura le velocità della reazione diretta ed inversa per cui la posizione dell'equilibrio non viene mutata. D'altra parte, in tali reazioni, il volume non compare nell'espressione della costante di equilibrio.

Quindi una diminuzione di volume riduce il tempo necessario per raggiungere la condizione di equilibrio e sposta la posizione dell'equilibrio nel verso della reazione che comporta una diminuzione del numero di moli.

Un aumento di volume provoca un aumento del tempo necessario per raggiungere la condizione di equilibrio e sposta la posizione di quest'ultimo nel verso della reazione che comporta un aumento del numero di moli.

Effetti della variazione della pressione.

Una variazione di pressione, analogamente ad una variazione di volume, influisce principalmente su equilibri tra specie allo stato gassoso e provoca esattamente gli effetti opposti di una variazione di volume. Ciò è dovuto al fatto che mentre il volume compare al denominatore della costante di equilibrio, la pressione compare con lo stesso esponente $[\Delta n = (c+d) - (a+b)]$ al numeratore della costante di equilibrio.

Effetti della presenza di un catalizzatore.

La presenza di un catalizzatore riduce della stessa entità sia l'energia di attivazione E_d della reazione diretta sia quella E_i della reazione inversa. Pertanto le velocità delle reazioni diretta ed inversa vengono accelerate nella stessa misura e la condizione di equilibrio viene raggiunta in un tempo minore senza mutare la sua posizione.

Effetti della concentrazione delle specie all'equilibrio.

L'aggiunta o la sottrazione di una delle specie all'equilibrio, sbilancia quest'ultimo e costringe il sistema a modificarsi evolvendo verso un nuovo stato di equilibrio, consumando o producendo una parte della specie in esame.

L'aggiunta di un reagente o la sottrazione di un prodotto, rendendo la velocità della reazione diretta maggiore di quella della reazione inversa, sposta l'equilibrio verso i prodotti.

L'aggiunta di un prodotto o la sottrazione di un reagente, rendendo la velocità della reazione inversa maggiore di quella della reazione diretta, sposta l'equilibrio verso i reagenti.

10.3 TRATTAZIONE TERMODINAMICA DELL'EQUILIBRIO CHIMICO.

In chimica si incontrano spesso sistemi costituiti da più componenti in soluzione. Per lo studio delle condizioni di equilibrio in tali sistemi è utile poter determinare la quantità di energia libera associata ad una mole di ciascuno dei componenti del sistema in esame.

L'energia libera G_A di una mole di un generico componente A di una soluzione dipende dalla concentrazione molare del componente stesso, che indichiamo con il simbolo $[A]$: ci occuperemo in prima istanza di studiare la dipendenza di G_A dalla concentrazione molare $[A]$, a una data temperatura. L'importanza di tale relazione risiede nel fatto che, essendo le condizioni di equilibrio regolate dall'energia libera, sarà possibile stabilire l'influenza delle concentrazioni sull'equilibrio in sistemi a più componenti.

Il tipo più semplice di sistema omogeneo a più componenti è costituito da una miscela di gas a comportamento ideale. In questo caso è facile trovare la relazione tra l'energia libera di una mole di un componente generico A e la sua pressione parziale P_A .

Partiamo dalle relazioni generali:

$$G_A = H_A - T \cdot S_A$$

$$H_A = E_A - P_A \cdot V$$

Poiché l'energia libera dovuta all'interazione tra molecole nei gas ideali è nulla, l'energia interna E_A dipende soltanto dall'agitazione termica delle molecole, cioè soltanto dalla temperatura. Siccome il prodotto $P_A \cdot V$ tra la pressione parziale P_A ed il volume è costante ad una data temperatura, ne consegue che l'entalpia di una mole del componente A non dipende dalla pressione P_A . Pertanto la dipendenza dell'energia libera di una mole di A dalla pressione P_A è dovuta soltanto al termine entropico.

La variazione di S_A nel passare dalla pressione P'_A alla pressione P''_A relativamente ad una mole del gas A è data da:

$$S_A(P''_A) - S_A(P'_A) = -R \cdot \ln \left(\frac{P''_A}{P'_A} \right)$$

Se chiamiamo S°_A l'entropia molare di A alla temperatura $T=298^\circ\text{K}=25^\circ\text{C}$ ed alla pressione di una atmosfera (condizioni normali), e S_A l'entropia molare dello stesso componente alla pressione parziale P_A ed alla stessa temperatura, si ha:

$$S_A - S^\circ_A = -R \cdot \ln(P_A) \quad \Rightarrow \quad G_A = H_A - T \cdot \left(S^\circ_A - R \cdot \ln P_A \right)$$

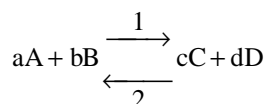
ossia

$$G_A = G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln P_A, \quad (\text{per una mole di gas A ideale})$$

dove $G^\circ_A = H_A - T S^\circ_A$ rappresenta l'energia libera di una mole di A a T.P.S..

Si tratta ora di trovare una relazione tra la variazione di energia libera standard e la costante di equilibrio di una generica reazione chimica fra gas ideali.

Si consideri la generica reazione



si ha:

$$\Delta G = \sum G(\text{prodotti}) - \sum G(\text{reagenti}) = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

Questa è un'equazione molto importante, in quanto mette in relazione la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione di un gas ideale a pressioni arbitrarie dei reagenti e dei prodotti, con la variazione di energia libera normale e con le pressioni dei reagenti.

Si supponga che le pressioni nell'equazione siano quelle esistenti tra reagenti e prodotti in equilibrio tra loro, allora dovrà essere $\Delta G=0$, da cui:

$$0 = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

cioè abbiamo trovato la relazione tra la variazione di energia libera normale e la costante di equilibrio. In particolare per n moli di gas potrà scriversi:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K$$

Capitolo 11

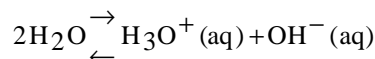
IL PROBLEMA DEGLI EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

La legge di azione di massa ed il principio di Le Chatelier possono essere usati per trattare gli equilibri in soluzioni acquose nello stesso modo in cui sono impiegati per trattare gli equilibri in soluzioni non acquose o nei gas. L'unica ragione per cui, di solito, viene dedicato un capitolo a parte agli equilibri in soluzioni acquose è che questi equilibri meritano una speciale attenzione per la loro importanza nel campo della chimica industriale, analitica e fisiologica.

L'acqua è uno dei migliori solventi conosciuti; in particolare è il miglior solvente dei sali e, in genere, di tutte le sostanze in cui sono presenti legami ionici. Molti processi industriali, molti fenomeni geologici e la maggior parte dei processi biologici avvengono in soluzioni acquose.

11.1 LA DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA.

Allo stato liquido l'acqua è costituita da aggregati (più o meno grandi) di molecole H_2O legate fra di loro da legami idrogeno. Una piccola parte delle molecole di acqua è dissociata negli ioni idronio H_3O^+ e ossidrilie OH^- secondo la reazione:



In realtà gli ioni H_3O^+ e OH^- sono sempre legati a un certo numero di molecole di acqua, anche se ciò non viene indicato esplicitamente nello scrivere la formula.

L'espressione della costante di equilibrio per la dissociazione elettrolitica dell'acqua è data da:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

in acqua pura i valori di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ devono essere uguali fra loro dato che gli ioni si formano in quantità uguali.

A 25°C la concentrazione molare di ognuno di essi è 10^{-7} mol/l, mentre per l'acqua è 55,5 mol/l. Se confrontiamo 10^{-7} con 55,5, possiamo dedurre che la ionizzazione dell'acqua praticamente non influisce sulla sua concentrazione molare. Nelle soluzioni acquose diluite la concentrazione dell'acqua è praticamente uguale a quella dell'acqua pura e non è influenzata dagli equilibri fra i soluti.

Possiamo quindi ritenere il valore della concentrazione dell'acqua una costante e semplificare l'espressione dell'equilibrio della dissociazione dell'acqua, ottenendo una nuova costante chiamata **prodotto ionico dell'acqua**:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]; \quad \text{con } K_W = [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot K$$

A 25°C il valore numerico del prodotto ionico dell'acqua è $K_W = 10^{-14}$ mol²/l² e la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- è uguale e pari a 10^{-7} mol/l. La concentrazione di questi ioni aumenta se aumentiamo la temperatura, perché la reazione di dissociazione dell'acqua è una reazione endotermica.

Se all'acqua pura si aggiunge un acido, la concentrazione degli H_3O^+ (che d'ora in poi indicheremo con H^+) aumenta e l'equilibrio si sposta verso sinistra: la soluzione è detta *soluzione acida*. Se all'acqua pura si aggiunge una base, la concentrazione degli OH^- aumenta e l'equilibrio si sposta verso sinistra: la soluzione è detta *soluzione basica*.

Poiché deve essere sempre verificato a 25°C che $[H^+]\cdot[OH^-]=10^{-14} \text{ mol}^2/l^2$ si può concludere che una soluzione è:

- *acida* se $[H^+]>10^{-7} \text{ mol/l}$;
- *neutra* se $[H^+]=[OH^-]=10^{-7} \text{ mol/l}$;
- *basica* se $[H^+]<10^{-7} \text{ mol/l}$.

Per evitare di usare numeri molto piccoli si preferisce ricorrere, per definire il carattere acido, basico o neutro di una soluzione ad una funzione della concentrazione di H^+ detta **pH** o **esponente idrogeno**, definita dalla relazione

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

per cui ne segue che una soluzione è:

- *acida* se $pH<7$;
- *neutra* se $pH=7$;
- *basica* se $pH>7$.

Naturalmente lo stesso tipo di funzione può essere usato per la concentrazione degli ioni OH^- e di qualsiasi altro ione. Nel caso del prodotto ionico dell'acqua possiamo quindi scrivere:

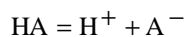
$$pH + pOH = pK_W$$

e a 25°C per qualsiasi soluzione acquosa avremo la condizione:

$$pH + pOH = 14$$

11.2 ACIDI E BASI: TEORIA DI ARRHENIUS E TEORIA DI LOWRY-BRÖNSTED.

Secondo la teoria di Arrhenius, un **acido** è una sostanza che dissociandosi fornisce ioni idrogeno, cioè una sostanza di formula generale H_a che può dissociarsi secondo la reazione



e una **base** è una sostanza che dissociandosi fornisce ioni ossidrilici, cioè una sostanza di formula MOH che può dissociarsi secondo la reazione



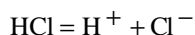
Queste definizioni comprendono moltissimi acidi e basi, però non spiegano il comportamento acido di sostanze comuni come SO_2 e CO_2 , o il comportamento basico, per esempio, dell'ammoniaca. Oltre a mancare di generalità le definizioni di Arrhenius spiegano il comportamento acido delle sostanze di tipo HA e il comportamento basico delle sostanze MOH in un modo che non è del tutto aderente alla evidenza sperimentale.

Non possiamo dire infatti che il comportamento basico dell'idrossido di sodio è dovuto alla dissociazione, in acqua, della molecole $NaOH$ secondo la reazione



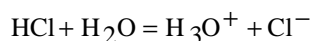
se sappiamo che in realtà non esistono molecole $NaOH$. Anche allo stato solido, infatti, $NaOH$ è dissociato in ioni Na^+ e OH^- ; ovvero il reticolo cristallino dell'idrossido di sodio è formato da ioni Na^+ e OH^- . Quando sciogliamo $NaOH$ in acqua gli ioni vengono idratati e acquistano una mobilità molto maggiore che nel solido; la base è lo ione OH^- idratato, nel senso che è OH^- la specie che reagisce con gli acidi presenti in soluzione.

Analogamente nel caso di un acido come HCl non è del tutto corretto dire che l'acido si dissocia e che la reazione



è responsabile dell'acidità della soluzione.

Piuttosto si deve parlare di reazione fra la base H_2O e l'acido HCl :



Dato che la reazione è quantitativa, l'acido effettivamente presente in soluzione è H_3O^+ .

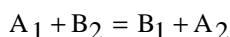
Nonostante queste difficoltà, le definizioni di Arrhenius sono tuttora molto usate nella pratica corrente in una forma però lievemente modificata, in modo da comprendere un numero maggiore di sostanze. Si definisce **acido** *qualsiasi sostanza che è in grado di aumentare la concentrazione degli ioni idrogeno*, e **base** *qualsiasi sostanza capace di aumentare la concentrazione di ioni ossidrile*.

Secondo la teoria di Brönsted e Lowry, si definisce come **acido** *ogni sostanza che tende a cedere un protone*, cioè un acido è un donatore di protoni; si definisce come **base** *ogni sostanza che tende ad accettare un protone*, cioè una base è un accettore di protoni.

È importante notare che in questo caso si tratta proprio di protoni e non di ioni idrogeno variamente idratati e che il concetto di base è del tutto indipendente dalla presenza nella sostanza dell'aggruppamento OH .

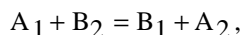
Le sostanze che, come l'acqua, *possono sia cedere che acquistare un protone* vengono dette **sostanze anfiprotiche**.

Tutte le reazioni acido-base vengono descritte come la reazione fra un acido A_1 e una base B_2 , che produce una base B_1 (coniugata dell'acido A_1) e un acido A_2 (coniugato della base B_2), secondo lo schema:



11.3 FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI.

La definizione di Lowry-Brönsted suggerisce che un acido forte ha una forte tendenza a trasferire un protone ad un'altra molecola e che una base forte è una sostanza che ha un grande affinità per il protoni. Si potrebbe quindi misurare quantitativamente la forza acida a seconda del grado con cui i reagenti si trasformano in prodotti in una reazione



tuttavia è facile osservare che la misura in cui questa reazione procede per dare i prodotti è governata non soltanto dalla tendenza dell'acido A_1 a perdere un protone, ma anche dalla tendenza della base B_2 ad accettare quel protone.

Se il grado di trasferimento del protone dipende dalle proprietà dell'acido A_1 e della base B_2 , è chiaro che l'unico modo valido con cui si possono confrontare le forze dei singoli acidi è di misurare le loro tendenza a trasferire un protone alla stessa base. Analogamente per confrontare la forza delle basi occorre riferirsi ad una stessa sostanza che comportandosi da acido sia capace di cedere un protone.

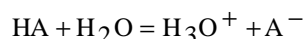
Come sostanza di riferimento si è scelta per ambedue i casi l'acqua, il ché significa che *tutte le sostanze capaci di cedere un protone all'acqua* sono classificate come **acidi** mentre *tutte le sostanze capaci di accettare un protone dall'acqua* sono classificate come **basi**. Verificando la capacità dei vari acidi a trasferire un protone all'acqua, si può ordinarli secondo la loro forza acida.

Si nota infine che esiste una relazione tra la forza di un acido e della sua base coniugata. Se l'acido A_1 è forte, cioè ha una grande tendenza a cedere un protone, la sua base coniugata B_1 deve avere una scarsa tendenza ad accettare un protone, cioè deve essere una base debole.

11.4 COSTANTI DI IONIZZAZIONE DEGLI ACIDI E DELLE BASI.

Abbiamo visto che gli acidi e le basi forti hanno una capacità di dissociazione in acqua di circa il 100%, per cui la loro forza può essere facilmente ottenuta mediante la misura del pH o del pOH. Nel caso di acidi e basi deboli, invece, il loro grado di ionizzazione è molto minore del 100%, cioè essi raggiungono in generale delle condizioni di equilibrio in cui la concentrazione dell'acido o della base indissociato è paragonabile a quella dell'anione o del catione rispettivamente. Poiché la debolezza varia da sostanza a sostanza, dobbiamo disporre di un metodo capace di confrontare le loro forze relative. Per questo confronto dobbiamo utilizzare le costanti di equilibrio relative alle loro reazioni di ionizzazione.

Per fare una discussione applicabile a tutti gli acidi deboli, possiamo rappresentare un acido debole come HA e possiamo considerare la ionizzazione solo per un protone alla volta:



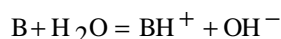
All'equilibrio avremo una particolare concentrazione per ciascuna specie, chiamata *concentrazione di equilibrio*, e solo questi valori sono usati nell'equazione relativa alla costante di equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Analogamente a quanto fatto nel caso della dissociazione dell'acqua, la concentrazione dell'acqua può essere eliminata perché, nelle soluzioni diluite, è una costante approssimativamente uguale alla concentrazione dell'acqua pura. Pertanto si definisce una nuova costante, detta **costante di dissociazione acida** o **costante di ionizzazione dell'acido**, data da:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

In maniera del tutto analoga, possiamo rappresentare una base debole come B e l'equilibrio generale che comprende sia la base sia l'acqua può essere scritto come segue:



Si definisce così una **costante di dissociazione basica** o **costante di ionizzazione della base** la quantità:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Esiste un'importante e semplice relazione fra K_a e K_b per coppie di acidi e basi coniugate:

$K_a \cdot K_b = K_W \quad (\text{per una coppia di acido e base coniugata})$

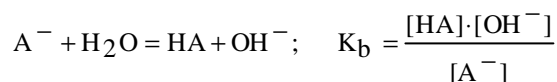
Dim.

Per provare che l'equazione è vera, tutto quello che dobbiamo fare è di sostituire le espressioni per K_a e K_b nell'equazione e dimostrare che, dopo aver eliminato i termini identici, rimane semplicemente $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$. Usando HA per rappresentare l'acido e A^- per la base coniugata, gli equilibri chimici coinvolti e le corrispondenti espressioni per K_a e K_b sono i seguenti.

L'equilibrio per l'acido è:

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

L'equilibrio per la base coniugata A^- è:



Moltiplicando le espressioni trovate per K_a e K_b e semplificando dove è possibile:

$$K_a \times K_b = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

C.V.D.

11.5 IDROLISI.

Allo stato solido i sali hanno dei reticoli di tipo ionico; tutti i sali, pertanto, con pochissime eccezioni, sono elettroliti forti. Quando sciogliamo un sale in acqua, gli ioni si legano a un certo numero di molecole di acqua (si idratano) e acquistano la possibilità di muoversi l'uno rispetto all'altro. Le interazioni di molti ioni con l'acqua si limitano al processo di idratazione, mentre molti altri ioni reagiscono con l'acqua secondo delle vere e proprie reazioni acido-base, alterando il rapporto molare tra $[H^+]$ e $[OH^-]$, che altrimenti sarebbe 1 a 1. Questa reazione è chiamata **idrolisi dei sali**. L'effetto dell'idrolisi è che la soluzione assume un pH che è maggiore o minore di 7, e generalmente questo effetto è causato solo da uno degli ioni formati dal sale. La reazione di uno ione specifico con l'acqua, in grado di influenzare il pH, è definita come la reazione di idrolisi dello ione stesso.

Per determinare se il sale si idrolizza, dobbiamo esaminare entrambi gli ioni del sale e domandarci se sono in grado di reagire con l'acqua per formare H^+ o OH^- . È qui che è opportuno considerare gli acidi e le basi che hanno originato il sale.

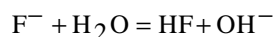
- **Sali di acidi forti e basi forti.** Come regola generale, si può affermare che *i sali formati da un acido forte e una base forte non danno idrolisi in soluzione.*
- **Sali di acidi deboli e basi forti.** Come regola generale, si può affermare che *una soluzione di un sale formato dalla reazione di un acido debole con una base forte sarà basica a causa dell'idrolisi dell'anione (la base coniugata dell'acido debole).*
- **Sali di acidi forti e basi deboli.** Come regola generale, si può affermare che *una soluzione di un sale formato dalla reazione di un acido forte con una base debole sarà acida a causa dell'idrolisi del catione (l'acido coniugato della base debole).*
- **Sali di acidi deboli e basi deboli.** I sali che appartengono a questa categoria possono, oppure no, influenzare il pH della soluzione. Sia il catione sia l'anione presenti hanno la tendenza a idrolizzare, ma l'effetto che il sale ha sul pH dipende dalla capacità del catione di generare H^+ , rispetto a quella dell'anione di generare OH^- .

La costante di equilibrio della reazione di idrolisi è detta **costante di idrolisi** K_i e si può facilmente mostrare che essa è legata al prodotto ionico dell'acqua ed alla costante di ionizzazione del sale che si è dissociato, secondo la relazione:

$$K_i = \frac{K_W}{K_{\text{ionizzazione}}}$$

Per mostrare tale relazione, consideriamo due esempi:

1. Dalla dissociazione di NaF in acqua si liberano ioni Na^+ e F^- ; Na^+ non determina idrolisi; F^- , base abbastanza forte, reagisce con H_2O secondo l'equazione:

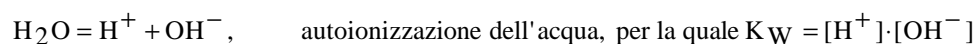
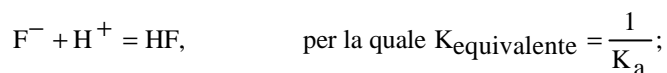


mettendosi in equilibrio con l'acido debole HF e rendendo basica la soluzione. Tale reazione rappresenta l'idrolisi dello ione F^- .

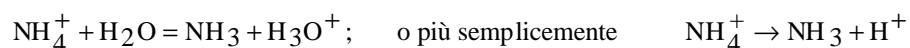
Si dimostra che la costante di equilibrio della suddetta equazione, detta *costante di idrolisi*, è data da:

$$K_i = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{K_W}{K_a}$$

in quanto la reazione può essere considerata somma delle due equazioni:



2. In seguito alla dissociazione in acqua di NH_4Cl , lo ione Cl^- non si idrolizza, mentre lo ione NH_4^+ , essendo un acido abbastanza forte, si idrolizza secondo l'equazione:



mettendosi in equilibrio con la sua base coniugata NH_3 e rendendo acida la soluzione.

La costante di idrolisi di NH_4^+ è:

$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_W}{K_b}$$

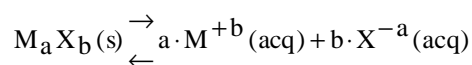
11.6 NEUTRALIZZAZIONE.

Se ad una soluzione acida ne viene aggiunta una basica, inizialmente il valore del prodotto delle concentrazioni di protoni H^+ e ossidrili OH^- è più alto del prodotto ionico K_W dell'acqua. Alcuni di tali ioni si combinano per formare acqua fino a che il prodotto $[\text{H}^+] [\text{OH}^-]$ non si sia ridotto al valore $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Questo è il processo di **neutralizzazione**.

11.7 PRODOTTO DI SOLUBILITÀ.

Tutti i casi di equilibri in soluzione acquosa finora trattati riguardano equilibri omogenei; una classe di equilibri eterogenei molto importanti nelle separazioni di elementi tra loro, e nel riconoscimento qualitativo e quantitativo di specie chimiche è rappresentata dagli equilibri esistenti in soluzioni sature di sali poco solubili.

Quando si aggiunge all'acqua una quantità di una sostanza ionica M_aX_b poco solubile superiore a quella necessaria ad ottenere una soluzione satura, la quantità di soluto in eccesso precipita come corpo di fondo. Si stabilisce un equilibrio eterogeneo tra il corpo di fondo M_aX_b e gli ioni M^{+b} ed X^{-a} disciolti nella soluzione



Nella legge di azione di massa che regola questo equilibrio la concentrazione della specie allo stato solido si omette e la costante di equilibrio che si ottiene è detta **prodotto di solubilità**:

$$K_{ps} = [\text{M}^{+b}]^a \cdot [\text{X}^{-a}]^b$$

Capitolo 12

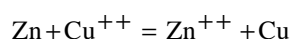
REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Molte reazioni chimiche comportano un trasferimento di densità elettronica da un atomo a un altro. Nel loro insieme, tali reazioni sono chiamate **reazioni di ossido-riduzione**, o semplicemente **reazioni redox**.

Il termine **ossidazione** indica *la perdita di elettroni da parte di un reagente*, mentre **riduzione** si riferisce *all'acquisto di elettroni da parte di un altro reagente*.

L'ossidazione e la riduzione si realizzano sempre contemporaneamente. Nessuna sostanza può essere ossidata senza che un'altra si ridotta nello stesso momento. Altrimenti gli elettroni dovrebbero apparire come prodotti di reazione, cosa che non viene osservata. Durante una reazione redox, quindi, una sostanza deve accettare gli elettroni persi da un'altra. Questa sostanza elettron-accettore è chiamata **agente ossidante**, la sostanza che fornisce elettroni **agente riducente**.

Per esempio, la reazione fra zinco e rame:



comporta la perdita di due elettroni da parte dello zinco (ossidazione dello zinco) e un guadagno di due elettroni da parte del rame (riduzione del rame). Lo zinco viene ossidato ed è l'agente riducente, il rame viene ridotto ed è l'agente ossidante.

12.1 STATI DI OSSIDAZIONE.

In funzione della grande importanza delle reazioni redox, i chimici hanno sviluppato un sistema idoneo a evidenziare il conteggio degli elettroni che vengono trasferiti. Il sistema impiega un metodo chiamato metodo dei numeri di ossidazione.

Per sostanze monoatomiche semplici è immediato definire lo **stato di ossidazione** o **numero di ossidazione** come *la differenza tra il numero atomico e il numero di elettroni orbitali*, o più semplicemente come la carica netta presente sull'atomo, o carica dello ione. Così gli stati di ossidazione di S^{2-} , Cl^- , Co^{2+} e Fe^{3+} sono rispettivamente -2, -1, +2 e +3. Lo stato di ossidazione di una specie elementare in qualsiasi forma allotropica è sempre zero.

Si può estendere il concetto di stato di ossidazione a sistemi poliatomici, se il concetto di carica reale viene abbandonato. Si può decidere "arbitrariamente" che in un composto come NO l'ossigeno ha numero di ossidazione -2. Ciò equivale a dire che all'atomo di ossigeno in NO vengono assegnati 10 dei 15 elettroni della molecola. L'atomo di azoto deve quindi avere 5 elettroni, due meno di quelli che ha allo stato di elemento monoatomico, e pertanto esso ha un numero di ossidazione +2.

È importante sottolineare che l'attribuzione del valore -2 come numero di ossidazione all'atomo di ossigeno in NO è stata arbitraria e ciò non significa che esiste una carica di -2 sull'ossigeno e una carica di +2 sull'azoto. In realtà l'esperienza suggerisce che i 15 elettroni sono quasi uniformemente distribuiti sulla molecola intorno ai due nuclei. Tuttavia quantunque l'attribuzione dei numeri di ossidazione in molecole poliatomiche sia un procedura arbitraria e può avere scarse connessioni con la reale distribuzione di carica in queste specie, essa torna ancora utile.

Si riporta un riassunto delle regole usate nell'assegnare gli stati di ossidazione agli atomi in molecole poliatomiche.

- 1) Lo stato di ossidazione di tutte le specie elementari in ogni forma allotropica è zero.
- 2) Lo stato di ossidazione dell'ossigeno è -2 in tutti i suoi composti, eccetto:
 - i perossidi come H_2O_2 e Na_2O_2 in cui ha n.o. -1;
 - i superossidi come KO_2 in cui ha n.o. -1/2;
 - il composto OF_2 , fluoruro di ossigeno, in cui ha n.o. +2.
- 3) Lo stato di ossidazione dell'idrogeno è -2 in tutti i composti, eccetto quelli con i metalli, in cui lo stato di ossidazione è -1.
- 4) Nei composti ionici il numero di ossidazione degli ioni è uguale alla valenza ionica preceduta dal segno + o dal segno -, secondo che si tratti di ioni positivi o negativi.
- 5) Tutti gli altri stati di ossidazione sono assegnati in modo da far sì che la somma algebrica degli stati di ossidazione sia uguale alla carica netta portata dalla specie considerata, molecola o ione.

Le regole che abbiamo or ora enunciato circa la determinazione del numero di ossidazione sono regole eminentemente pratiche, che a loro volta derivano da quello che è il vero significato del numero di ossidazione. Il criterio da seguire è quello di attribuire, considerati due atomi congiunti da un legame chimico, la coppia o le coppie di elettroni di legame a quello fra i due atomi legati che presenta maggiore elettronegatività. In questo modo vengono ad essere pienamente giustificate le regole che abbiamo esposto.

È evidente che gli elementi allo stato elementare debbano avere n.o. eguale a zero; infatti se consideriamo, ad esempio, l'idrogeno elementare, H_2 , la coppia di elettroni di legame deve essere egualmente ripartita tra i due atomi in quanto essi sono identici e pertanto la loro carica formale sarà eguale a zero.

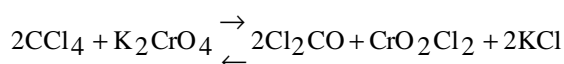
Per i composti ossigenati, consideriamo, ad esempio H_2O . Le due coppie di elettroni che formano i due legami O—H devono essere attribuite all'ossigeno in quanto più elettronegativo dell'idrogeno e quindi ne segue che l'idrogeno presenterà una carica formale +1 e l'ossigeno una carica formale -2.

Nei composti detti perossidi come H_2O_2 , acqua ossigenata o perossido di idrogeno, abbiamo, applicando il criterio sopra esposto, che l'idrogeno presenta carica formale +1 e i due atomi di ossigeno, considerati nel loro complesso, avranno carica formale -2; pertanto ogni atomo di ossigeno in H_2O_2 presenta una carica formale eguale a -1.

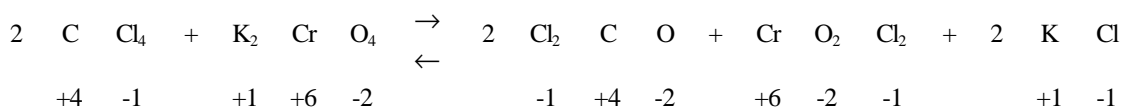
Infine il composto OF_2 rappresenta l'unico caso in cui l'ossigeno ha n.o. positivo; ciò è agevolmente comprensibile in quanto questo è anche l'unico esempio di composto in cui l'ossigeno sia legato ad un atomo più elettronegativo.

Ogni qualvolta incontriamo una reazione chimica la prima cosa che dobbiamo chiederci è se essa è o meno una reazione di ossido-riduzione.

Consideriamo, a titolo di esempio, la reazione



Si tratta di una reazione di ossido-riduzione? Il trasferimento di ossigeno al carbonio potrebbe farla sembrare tale. Utilizzando le regole per il calcolo del numero di ossidazione si ha:



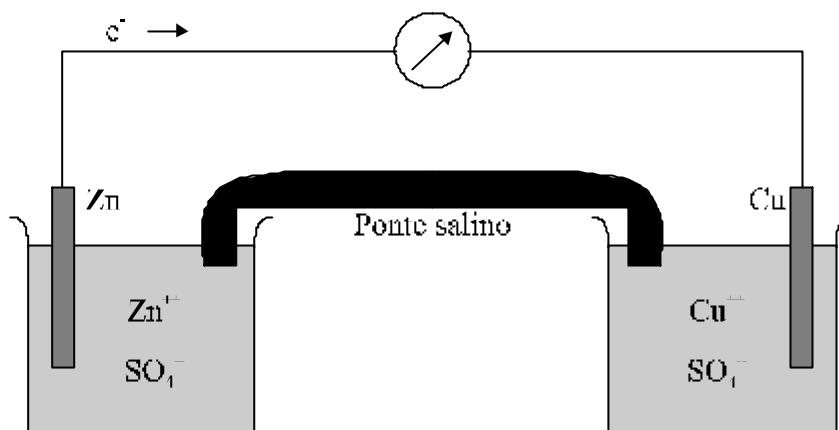
Si vede pertanto come questa non sia una reazione di ossido-riduzione.

L'esempio fatto mostra come uno degli usi più importanti del concetto di stato di ossidazione consiste nel fornire un mezzo per individuare una reazione di ossido-riduzione. Un secondo uso è dare uno schema che permetta di individuare similarità chimiche e correlare proprietà chimiche. Per esempio, le proprietà acide dei metalli di transizione in uno stato di ox. +2 sono abbastanza simili e si può dire la stessa cosa per quelli con stato di ox. +3. Si trova, in genere, che maggiore è lo stato di ox. e maggiore è l'acidità.

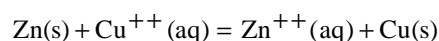
12.2 IL CONCETTO DI SEMIREAZIONE.

L'aspetto più significativo delle reazioni redox è che possono essere condotte con i reagenti separati nello spazio e connessi solo da un conduttore elettrico.

Si consideri la **cella galvanica** di figura



che implica la reazione fra zinco metallico e ione rame:



La cella è formata da due bicchieri, uno dei quali contiene una soluzione di un sale di Cu e una bacchetta di rame, e l'altro una soluzione di un sale di Zn e una bacchetta di zinco. I due contenitori sono connessi con un *ponte salino*, un tubo contenente una soluzione elettrolita, in genere una soluzione acquosa di KCl, che ne assicura il contatto elettrico tra le due soluzioni ma ne ostacola il mescolamento per diffusione degli ioni. Quando le due bacchette sono collegate ad un amperometro si ha immediata evidenza di una reazione chimica. La bacchetta di zinco inizia a passare in soluzione e il rame metallico si deposita sulla bacchetta di rame. La soluzione Zn^{2+} diventa più concentrata e la soluzione di Cu^{2+} si diluisce. L'amperometro indica che c'è un flusso di elettroni dallo zinco al rame. La reazione continua fino a che la connessione o il ponte salino non vengono rimossi e fino a che è diversa da zero la concentrazione di tutti i reagenti.

Si analizzi ora, più attentamente cosa avviene nei bicchieri. Si ha evidenza che gli elettroni fluiscono dalla bacchetta di zinco a quella di rame nel circuito esterno e che gli ioni zinco si formano man mano che la bacchetta si discioglie. Queste osservazioni possono essere espresse scrivendo:



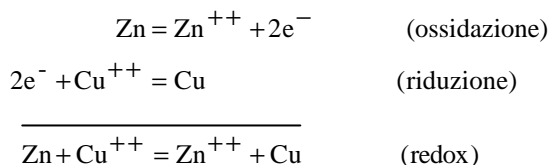
Inoltre si nota che gli elettroni fluiscono sulla bacchetta di rame, che il numero di ioni rame in soluzione diminuisce e che il rame metallico si deposita:



Bisogna a questo punto considerare a cosa serve il ponte salino. Poiché gli ioni zinco si formano man mano che gli elettroni lasciano l'elettrodo di zinco, si ha un processo che tende a produrre una carica totale positiva nel bicchiere di sinistra. Similmente l'arrivo di elettroni all'elettrodo di rame e la loro reazione con ioni rame, tende a produrre una carica netta negativa nel bicchiere di destra. Il ponte salino evita un accumulo di ioni o cariche in ognuno dei bicchieri permettendo agli ioni negativi di abbandonare il bicchiere di destra e passare in quello di sinistra, diffondendo attraverso il ponte. Contemporaneamente ci può essere una diffusione di ioni positivi da sinistra a destra. Se non avvenisse la migrazione di ioni per diffusione, l'accumulo di carica impedirebbe il flusso di elettroni attraverso il circuito esterno e la reazione si fermerebbe: tale passaggio è necessario per assicurare la neutralità elettrica delle soluzioni delle due semicelle e il funzionamento della pila.

Anche se il sale non prende parte alla reazione chimica nella cella, esso deve essere presente perché la cella possa funzionare.

L'analisi di questa cella suggerisce che la reazione redox globale può essere separata in due **semi-reazioni**:



Molte altre reazioni redox possono essere condotte con successo in celle galvaniche ed è naturale pensare a questi processi come a semi-reazioni che avvengono ai due elettrodi. Pertanto ogni reazione redox che avvenga in qualsiasi condizione può essere separata concettualmente in due semi-reazioni.

I vantaggi sono:

- Le semi-reazioni possono essere molto utili nel bilancio delle equazioni redox.
- Le semi-reazioni costituiscono lo strumento di comparazione della forza di agenti ossidanti e riducenti.

12.3 BILANCIO DI REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE.

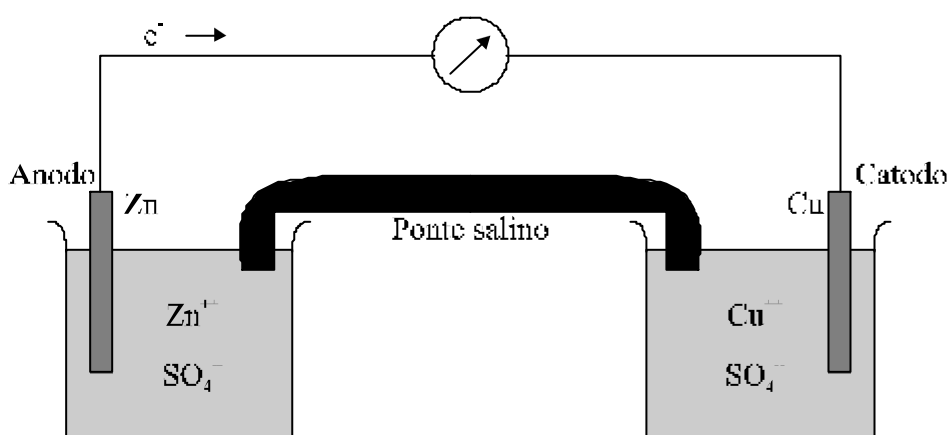
Il **metodo delle semi-reazioni** per bilanciare le equazioni redox può essere separato in quattro stadi:

- Identificare le specie che sono ossidate o ridotte.
- Scrivere le semi-reazioni separate per i processi di ossidazione e riduzione.
- Bilanciare queste semi-reazioni rispetto agli atomi e alla carica elettrica.
- Combinare le semi-reazioni bilanciate per formare la reazione totale di ossido-riduzione.

12.4.CELLE GALVANICHE.

Nel paragrafo 12.2 abbiamo già introdotto l'aspetto qualitativo delle celle galvaniche per mostrare l'origine naturale del concetto di semi-reazione. Ora vogliamo discutere più in dettaglio le **celle elettrochimiche** per vedere come possono essere usate per dare un paragone quantitativo della forza degli agenti ossidanti e riducenti.

Si consideri allora la cella galvanica vista prima (detta **pila Daniell**), e si immaginino gli elettrodi connessi ai terminali di un voltmetro.



Si può mostrare sperimentalmente che, a temperatura costante, il voltaggio della cella è funzione del rapporto delle concentrazioni dello ione zinco e dello ione rame. Se la temperatura è 25°C e le concentrazioni degli ioni Zn^{2+} e Cu^{2+} sono uguali, il voltmetro legge 1,10 V. *Se la concentrazione dello zinco viene aumentata, o quella del rame diminuita, il voltaggio diminuisce, e viceversa.*

Si immagini ora che la semicella Cu/Cu^{2+} venga sostituita da una semicella contenente un filo d'argento immerso in una soluzione di nitrato di argento. Ancora una volta i dati sperimentali dimostrano che il voltaggio della cella dipende dal rapporto delle concentrazioni degli ioni e quando queste sono uguali il potenziale della cella è 1,56 V. Pertanto si vede che *il voltaggio di una cella galvanica è caratteristico sia delle sostanze chimiche sia delle loro concentrazioni.*

Per poter effettuare il paragone di diverse celle galvaniche, di ognuna bisogna misurare il voltaggio nelle stesse condizioni standard di concentrazione e temperatura.

Le **condizioni standard** scelte sono:

- concentrazione 1 m (molalità) per tutte le sostanze;
- pressione 1 atm per tutti i gas;
- temperatura 25°C per i solidi.

Il voltaggio misurato in queste condizioni è detto **potenziale normale (o standard) di cella** ed è indicato con il simbolo ΔE° .

Il potenziale normale è una grandezza molto utile e importante:

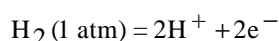
- I) In primo luogo, esso è in relazione con il lavoro che la cella galvanica può fare quando opera in condizioni standard, che è dato dal prodotto del voltaggio per la quantità di carica erogata. Quando una cella opera in condizioni standard, il suo voltaggio ΔE° dipende solo dalla natura chimica dei reagenti e dei prodotti. D'altro canto la quantità di carica che una cella può fornire dipende dalla quantità di sostanza disponibile per la reazione della cella. Pertanto tra i fattori che determinano la capacità di una cella elettrochimica a compiere lavoro, solo il ΔE° è direttamente legato alla natura chimica delle specie reagenti.
- II) In secondo luogo, e come aspetto più importante, il potenziale di cella standard può essere considerato una misura quantitativa della tendenza dei reagenti nel loro stato standard a formare prodotti nel loro stato standard. In breve, ΔE° rappresenta la *forza pilota (driving force)* della reazione chimica. In particolare va sottolineato che la forza pilota della reazione per ogni altro stato dei reagenti e dei prodotti sarà in genere diversa da ΔE° . Sembra corretto considerare il potenziale di cella come una misura della driving force chimica della reazione, poiché quando la cella è in contrapposizione ad una forza elettromotrice superiore, la reazione spontanea di cella è invertita e avviene una *elettrolisi*.

Per quanto riguarda il segno di ΔE° è opportuno introdurre la convenzione che *se una reazione procede spontaneamente da sinistra a destra, il ΔE° è positivo, se la direzione spontanea è da destra a sinistra, ΔE° assume segno negativo.*

Si può dire, dunque, che più positivo è il valore del ΔE° , maggiore è la tendenza della reazione a procedere da sinistra a destra.

Nel caso della cella rame-zinco, il valore di ΔE° può essere accettato come misura della tendenza dello zinco metallico a perdere elettroni e a dare ioni zinco e dello ione rame ad accettare elettroni e diventare rame metallico. In altre parole, ΔE° è una rappresentazione simultanea della forza dello zinco metallico come riducente e della capacità ossidante del rame. Così per poter comparare la forza di diversi ossidanti e riducenti sarebbe opportuno avere una misura della *tendenza di una semi-reazione a procedere* e, cioè, sarebbe utile avere i valori dei **potenziali standard di semicella**, piuttosto che i valori di ΔE° .

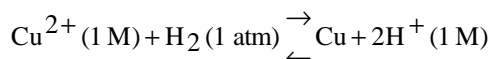
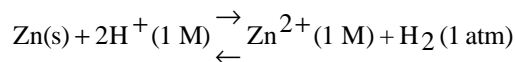
Il valore di ΔE° può essere considerato correttamente come la somma di due potenziali di semicella, ognuno associato con ciascuna delle semireazioni della cella. Ma poiché ogni cella galvanica coinvolge due reazioni, non è possibile misurare il valore assoluto del potenziale di una semicella, ma solo la somma algebrica di due valori. Di conseguenza, è possibile avere i valori numerici per i potenziali di semicella solo assegnando arbitrariamente il valore zero al potenziale di una semicella. Pertanto *è stato deciso di dare alla semireazione idrogeno gas-ione idrogeno il valore zero quando i reagenti ed i prodotti sono negli stati standard:*



Per assegnare il potenziale di semicella alle altre semi-reazioni, si misura il valore della forza elettromotrice relativa alla cella ottenuta accoppiando la semi-reazione in oggetto con la semicella ad idrogeno.

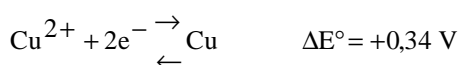
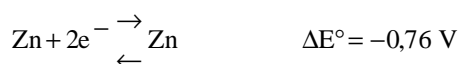
Quando la semicella zinco-zinco ione è accoppiata all'elettrodo standard a idrogeno, la misura della f.e.m. dà il valore 0,76 V e gli elettroni fluiscono dall'elettrodo a zinco a quello a idrogeno, mentre quando la semicella rame-rame è accoppiata all'elettrodo ad idrogeno, la misura della f.e.m. dà 0,34 V e gli elettroni fluiscono dall'elettrodo a idrogeno al rame.

La direzione delle reazioni di cella spontanee è:



Questa informazione ci permette di dire che il valore assoluto del potenziale della coppia Zn-Zn²⁺ è 0,76 V e il valore assoluto del potenziale della coppia Cu-Cu²⁺ è 0,34 V. Per quanto riguarda, invece, il segno di tali potenziali, se si adotta la convenzione di scrivere le reazioni come riduzioni il valore e il segno del potenziale devono riflettere la tendenza relativa delle reazioni a procedere da sinistra a destra. Ora, gli esperimenti riportati in precedenza dicono che nella cella zinco-idrogeno riduce spontaneamente l'idrogeno ione. Pertanto il potenziale di semicella della reazione idrogeno ione-idrogeno deve essere più positivo di quello della reazione zinco ione-zinco, poiché quando le due reazioni vengono combinate la prima procede da sinistra a destra. Similmente gli esperimenti con la cella rame-idrogeno mostrano che lo ione rame è un ossidante migliore dello ione idrogeno o che la semireazione Cu²⁺/Cu ha una tendenza più spiccata a procedere da sinistra a destra rispetto alla coppia H⁺/H₂. Ne consegue che il potenziale della coppia Cu²⁺/Cu deve essere più positivo di quello della reazione ione-idrogeno.

Si ha pertanto:



È da tenere presente che l'aumento del potenziale sta ad indicare una tendenza crescente per le semi-reazioni a procedere da sinistra a destra.

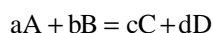
Si possono così riassumere le convenzioni concernenti i potenziali delle semicelle:

1. All'elettrodo standard a idrogeno si attribuisce il valore di potenziale di zero V (esatti).
2. Scrivendo tutte le semi-reazioni come riduzioni, le reazioni che procedono verso destra più facilmente di quanto si ha per la coppia H⁺/H₂ avranno potenziale positivo, quello che manifestano una tendenza minore hanno un potenziale di semicella negativo.
3. Il valore (in senso algebrico) del potenziale di semicella è una misura quantitativa della tendenza di una reazione a procedere da sinistra a destra.
4. Se si inverte il verso di una semi-reazione si cambia il segno del potenziale. Se una semi-reazione è moltiplicata per un numero positivo, il potenziale resta invariato.

12.5 EQUAZIONE DI NERST.

Vediamo ora come individuare la dipendenza del voltaggio di una cella galvanica dalla concentrazione delle specie chimiche.

Tale dipendenza è espressa dalla **equazione di Nerst**, secondo cui, per la generica reazione:



si ha, a 25°C, una differenza di potenziale paria a:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q$$

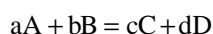
dove il quoziente Q è dipendente dalle concentrazioni nelle specie A, B, C e D ed è definito da:

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

e dove ΔE° è il potenziale standard di cella, n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione così come scritta e il logaritmo è preso in base 10.

Dim.

Tale equazione può essere ricavata da grandezze termodinamiche. Sappiamo infatti che per la generica reazione



la variazione di energia libera può essere posta nella forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

ma tale variazione di energia libera corrisponde anche al massimo lavoro utile ottenibile da una reazione chimica, che, nel caso della reazione di ossido-riduzione che si realizza nella cella galvanica, coincide con il prodotto della carica q che la cella può fornire per il suo potenziale di cella ΔE :

$$\Delta G = q \cdot \Delta E$$

Posto **F** (**Faraday**) il valore della carica espressa in Coulomb relativa ad una mole di elettroni ($F = e \times N = 1,6 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} = 96498 \approx 96500$ C/mol), la carica che passa sarà data da:

$$q = n \cdot F \Rightarrow \Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E$$

Pertanto si ha:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad ; \quad \text{con } \frac{R \cdot T}{F} = 2,5692 \text{ V a } 25^\circ \text{C}$$

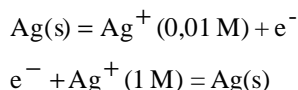
e passando ai logaritmi decimali invece di quelli naturali:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

C.V.D.

L'equazione di Nerst, quindi mostra come il potenziale di cella dipenda dalla concentrazione delle specie chimiche. Inoltre essa suggerisce che si potrebbe generare una differenza di potenziale anche utilizzando semplicemente una differenza di concentrazione, anche se il potenziale standard della cella è zero.

Ad esempio, si consideri una cella formata da un elettrodo di argento immerso in una soluzione 1 M di Ag^+ in una semicella e costituita da un filo di argento che pesca in una soluzione 0,01 M di Ag^+ nell'altra semicella. Una cella di questo tipo è definita **cella di concentrazione**. Gli esperimenti mostrano che si genera una differenza di potenziale e che l'elettrodo immerso nella soluzione più diluita è più negativo. Pertanto le semi-reazioni che avvengono devono essere:



e la reazione di cella è:



Cioè, l'azione spontanea della cella tende a eguagliare le due concentrazioni. Il voltaggio standard della cella è zero, ma il voltaggio generato in tali circostanze è:

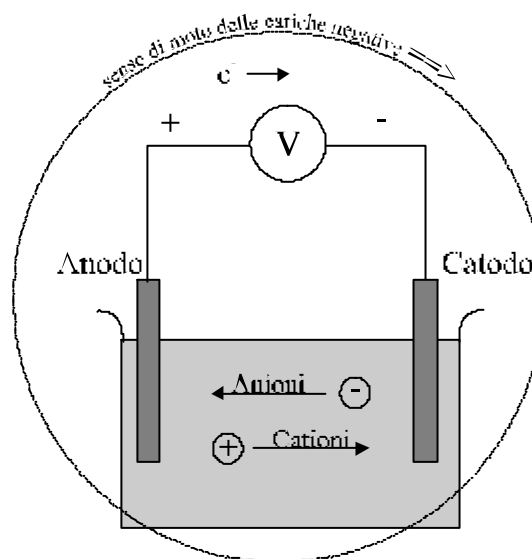
$$\Delta E = 0 - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{0,01}{1} = 0,12 \text{ V}$$

Il fatto che esiste una differenza di potenziale per queste reazioni non dovrebbe sorprendere. Si sa, infatti, che se una soluzione concentrata è posta in contatto fisico con una soluzione diluita, le due si mescoleranno spontaneamente per diffusione per formare una soluzione a concentrazione intermedia uniforme. Ed è proprio questa tendenza naturale delle due soluzioni a mescolarsi che è misurata dal voltaggio di questa cella a concentrazione.

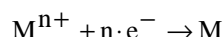
12.6 ELETTROLISI E LEGGI DI FARADAY.

Sinora sono state considerate esclusivamente situazioni in cui le reazioni spontanee che avvengono in una cella costituiscono una fonte di differenza di potenziale e di corrente elettrica (celle galvaniche). Il caso opposto è costituito dalla **elettrolisi**, in cui una fonte di differenza di potenziale esterna è usata per causare una variazione in un sistema chimico. Queste celle sono dette **celle elettrolitiche**.

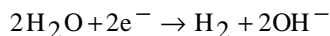
La possibilità da parte di una soluzione elettrolitica di condurre corrente elettrica è dovuta alla presenza in soluzione di ioni positivi e negativi che hanno la funzione di trasportatori di cariche. Se immergiamo, quindi, in una soluzione elettrolitica due lamine metalliche, dette elettrodi, collegate all'esterno con una sorgente di forza elettromotrice (f.e.m.), avremo passaggio di corrente attraverso la soluzione accompagnato da fenomeni chimici agli elettrodi. L'elettrodo collegato al polo positivo della sorgente esterna di f.e.m. viene indicato come **anodo**, mentre con nome di **catodo** si indica l'altro elettrodo collegato col polo negativo. Sotto la spinta della f.e.m. esterna gli ioni carichi positivamente, **cationi**, si muovono verso l'elettrodo negativo o catodo, mentre gli ioni negativi, **anioni**, si muovono verso l'elettrodo positivo o anodo. Nel circuito metallico esterno si muovono elettroni.



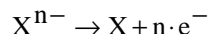
All'interfaccia tra catodo e soluzione, gli elettroni in arrivo vengono assorbiti nel processo di scarica di un catione M^{n+} secondo lo schema



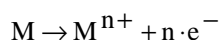
in una qualsiasi altra reazione di **riduzione** che assorba elettroni, come ad esempio



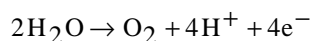
Contemporaneamente all'anodo può avvenire la scarica di un anione del tipo X^{n-} secondo la reazione



ovvero il passaggio in soluzione di atomi dell'elettrodo, se esso è costituito da materiale attaccabile, secondo la reazione inversa



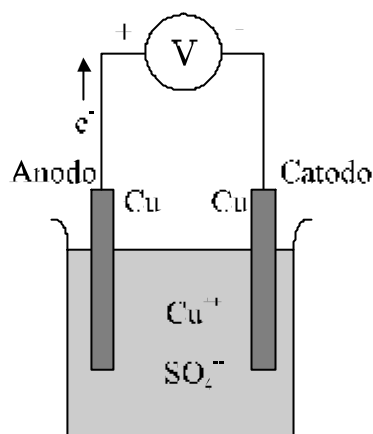
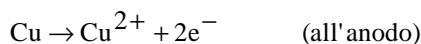
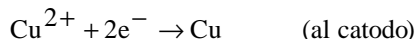
una qualsiasi altra reazione di **ossidazione** che porti a cessione di elettroni, come ad esempio



Gli elettrodi che si liberano all'anodo vengono spinti dalla f.e.m. esterna verso il catodo, determinando passaggio di elettroni nel circuito esterno. Gli ioni funzionano da trasportatori di cariche nella soluzione, chiudendo il circuito esterno e facendo così circolare la corrente elettrica.

Forse il processo elettrolitico più semplice si realizza quando due lamine di rame, connesse ad una fonte di differenza di potenziale (generatore di tensione V), vengono immerse in una soluzione acquosa di solfato di rame. Una corrente passa e sulla lamina connessa al polo negativo si deposita rame, mentre all'altro elettrodo il rame viene ossidato a ione Cu^{2+} . *L'elettrodo ove avviene la riduzione è detto sempre **catodo**, mentre l'**anodo** è sempre l'elettrodo che è sede di processi di ossidazione.*

Si ha:



Poiché la decomposizione elettrolitica è determinata dal passaggio di corrente in soluzione, è logico attendersi che il grado di avanzamento dei processi chimici agli elettrodi dipenda direttamente dalla quantità di elettricità che è circolata: il numero di moli di sostanza ossidata o ridotta è correlato, attraverso la stechiometria della reazione elettrodoica alla quantità di elettricità che passa nella cella elettrolitica.

Il numero di moli di elettroni implicato in un processo di elettrodo è facilmente valutato attraverso la carica elettrica totale. Poiché la carica di un elettrone è $1,6 \times 10^{-19}$ C, la carica di una mole di elettroni è proprio un Faraday (F). Questa stessa quantità di elettricità potrà liberare mezza mole di un metallo bivalente, un terzo di mole di un metallo trivalente e così via.

Con queste premesse è possibile enunciare le due leggi stechiometriche:

I legge - L'ammontare di elettrolita decomposto durante il processo di elettrolisi è proporzionale alla quantità totale di elettricità circolata $q = i \cdot \Delta t$, dove i è l'intensità di corrente e Δt è l'intervallo di tempo per cui tale corrente è circolata.

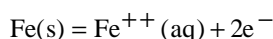
II legge - In un processo elettrolitico, descritto da reazioni elettrodiche in cui vengono messi in gioco n elettroni, la massa di ogni specie chimica trasformata o formata a ciascun elettrodo per il passaggio di un Faraday di elettricità è pari al prodotto della massa molare per il coefficiente di reazione diviso per il numero n di elettroni scambiati.

12.7 CENNI SUL FENOMENO DI CORROSIONE.

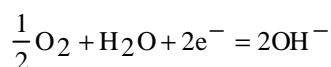
In una qualsiasi cella galvanica il metallo aventi più basso potenziale elettrochimico perde ioni a favore della soluzione in cui è immerso. Questo tipo di perdita è la causa del fenomeno noto con il nome di **corrosione**.

Molte strutture sono formate da metalli diversi a contatto tra loro e, l'umidità dell'ambiente dà luogo, sulla loro superficie, a soluzioni elettrolitiche debolmente conduttrici con conseguente formazione di pile elettrochimiche.

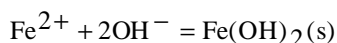
Per analizzare il meccanismo di corrosione, si consideri un chiodo di ferro con parte della superficie resa umida ed esposta all'ossigeno atmosferico. Il chiodo di ferro è un solido fortemente imperfetto: esso è fatto di microcristalli orientati a caso e che presentano reticoli imperfetti ed incorporano atomi di impurezze. Gli atomi di ferro vicini alle superfici esterne di questi microcristalli o granuli sono legati in maniera relativamente debole e in alcuni siti essi possono facilmente passare in fase acquosa sotto forma di ioni:



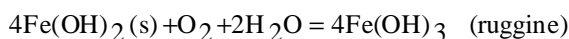
Poiché il ferro è buon conduttore di elettricità gli elettroni possono migrare verso siti ove la reazione di riduzione può avvenire facilmente. Se nell'acqua c'è dell'ossigeno disciolto si può avere la reazione



su catodi microscopici distribuiti sulla superficie. Il risultato globale è la formazione di Fe^{2+} e OH^{-} che interagiscono tra di loro facendo precipitare l'idrossido ferroso insolubile



L'idrossido ferroso viene rapidamente ossidato a idrossido ferrico dall'ossigeno dell'aria disciolto in acqua



Nei comuni oggetti di ferro anodo e catodo sono così vicini da non poter essere distinti ad occhio nudo e la ruggine si forma apparentemente su tutta la superficie umida. Anche in queste condizioni si nota che la corrosione è molto più veloce se la fase acquosa contiene disciolti degli elettroliti. La ragione è facilmente spiegata: gli elettroliti disciolti giocano lo stesso ruolo ricoperto dai ponti salini nelle celle galvaniche. Fornendo una riserva uniforme di ioni positivi e negativi, il sale disciolto evita che si realizzi un accumulo di cariche e quindi accelera il meccanismo della corrosione.

Esistono molti metodi che permettono di inibire o limitare la corrosione. Il più immediato è ricoprire un metallo che può essere facilmente attaccato con un rivestimento tipo vernice che non sia permeabile all'umidità e all'ossigeno. In certi casi il rivestimento può essere costituito da un metallo tipo oro che non è ossidato dall'aria. Più comunemente il metallo usato come rivestimento è tale da autoprotettersi e proteggere il materiale ferroso formando uno strato impermeabile di ossido. Tra questi ultimi agenti protettivi sono da ricordare lo stagno, lo zinco, il nichel, il cromo.