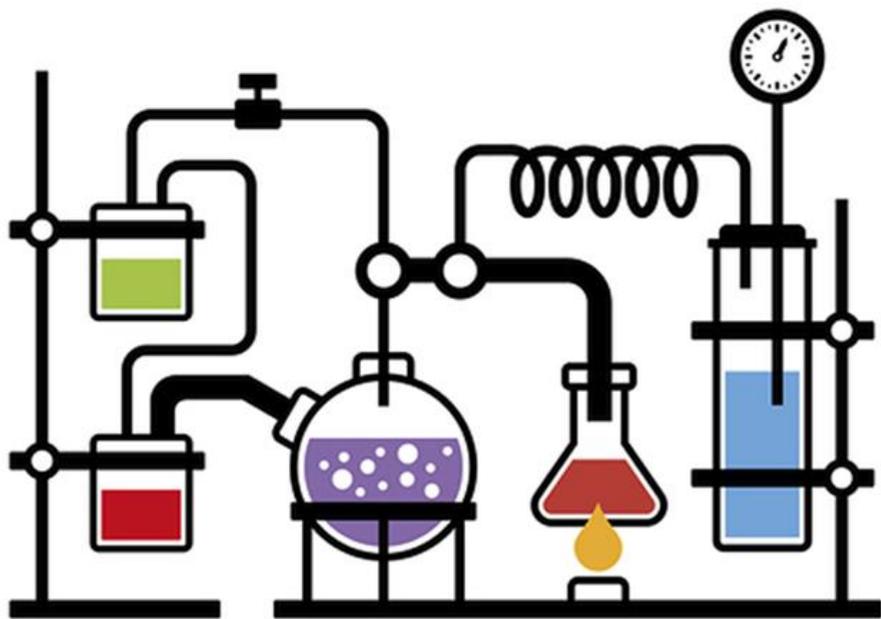


Riccardo Peruzzini

Dialogare

compendio di **chimica**



COMITATO SCIENTIFICO *DIALOGARE*

Coordinamento

Sandra Furlanetto, *Università di Firenze*

Eleonora Marchionni, *Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca*

Università di Firenze

Carla Bazzicalupi, *Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"*

Francesco Saverio Cataliotti, *Dipartimento di Fisica e astronomia*

Chiara Fort, *Dipartimento di Fisica e astronomia*

Sandra Furlanetto, *Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"*

Mario Landucci, *Dipartimento di Matematica e Informatica "Ulisse Dini"*

Pierluigi Minari, *Dipartimento di Lettere e Filosofia*

Ferdinando Paternostro, *Dipartimento di Medicina Sperimentale e Clinica*

Gianni Pietrapperia, *Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"*

Paolo Salani, *Dipartimento di Matematica e Informatica "Ulisse Dini"*

Giacomo Santini, *Dipartimento di Biologia*

Scuole secondarie di secondo grado

Liceo "A.M. Enriques Agnoletti" di Firenze – Lucia Benassai, Silvia Donati

Liceo "G. Castelnuovo" di Firenze – Isabella Bettarini, Stefano Guigli, Francesco Parigi, Cristina Sacchi, Mariangela Vitali

Liceo "N. Copernico" di Prato – Elena Gargini, Matilde Griffo, Maddalena Macario

Liceo "A. Gramsci" di Firenze – Daria Guidotti, Paola Marini, Laura Puccioni

Liceo "Dante" di Firenze – Franca Iacoponi

Istituto di Istruzione Superiore "G. Vasari" di Figline Valdarno (FI) – Lodovico Miari, Antonietta Nardella

Titoli pubblicati _____

Bruni R., *Dialogare*: compendio di Logica

Buratta D., *Dialogare*: compendio di Matematica

Frizzi F., *Dialogare*: compendio di Biologia

Lima M., *Dialogare*: compendio di Fisica

Peruzzini R., *Dialogare*: compendio di Chimica

Riccardo Peruzzini

Dialogare:
compendio di Chimica

Firenze University Press
2017

Dialogare: compendio di chimica / Riccardo Peruzzini. – Firenze : Firenze University Press, 2017.
(Strumenti per la didattica e la ricerca ; 189)

<http://digital.casalini.it/9788864534930>

ISBN 978-88-6453-493-0 (online)

Progetto grafico di copertina: Alberto Pizarro Fernández, PaginaMaestra snc
Immagine di copertina: © Sergey Siz'kov | Dreamstime.com

Certificazione scientifica delle Opere

Tutti i volumi pubblicati sono soggetti ad un processo di referaggio esterno di cui sono responsabili il Consiglio editoriale della FUP e i Consigli scientifici delle singole collane. Le opere pubblicate nel catalogo della FUP sono valutate e approvate dal Consiglio editoriale della casa editrice. Per una descrizione più analitica del processo di referaggio si rimanda ai documenti ufficiali pubblicati sul catalogo on-line della casa editrice (www.fupress.com).

Consiglio editoriale Firenze University Press

A. Dolfi (Presidente), M. Boddi, A. Bucelli, R. Casalbuoni, M. Garzaniti, M.C. Grisolia, P. Guarnieri, R. Lanfredini, A. Lenzi, P. Lo Nostro, G. Mari, A. Mariani, P.M. Mariano, S. Marinai, R. Minuti, P. Nanni, G. Nigro, A. Perulli, M.C. Torricelli.

La presente opera è rilasciata nei termini della licenza Creative Commons Attribution 4.0 International
(CC BY 4.0: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>).

This book is printed on acid-free paper

CC 2017 Firenze University Press
Università degli Studi di Firenze
Firenze University Press
via Cittadella, 7, 50144 Firenze, Italy
www.fupress.com
Printed in Italy

Indice

Introduzione IX
Sandra Furlanetto

Guida all'uso del compendio XI

PARTE A – INTRODUZIONE ALLO STUDIO DELLA CHIMICA

Unità 1
Cosa significa studiare chimica 3

Unità 2
Misure scientifiche: errore, cifre significative e notazione scientifica 5
Esercizi Unità 2 9

PARTE B – LA NATURA DELLA MATERIA

Unità 1
La natura fisica della materia 13
Esercizi Unità 1 16

Unità 2
Le basi della chimica: teoria atomica di Dalton e leggi ponderali 17
Esercizi Unità 2 22

Unità 3
La massa relativa, la massa molare e i bilanciamenti 25
Esercizi Unità 3 29

PARTE C – DAI MODELLI ATOMICI AL SISTEMA PERIODICO

Unità 1
Le particelle subatomiche e i modelli atomici classici 33
Esercizi Unità 1 44

Unità 2	
I modelli atomici quantistici e gli orbitali	47
Esercizi Unità 2	57

Unità 3	
Il sistema periodico	59
Esercizi Unità 3	70

PARTE D – I LEGAMI CHIMICI E LE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

Unità 1	
I legami chimici e i solidi	73
Esercizi Unità 1	82

Unità 2	
La costruzione delle molecole	83
Esercizi Unità 2	88

Unità 3	
La polarità nelle molecole e i legami intermolecolari	89
Esercizi Unità 3	96

Unità 4	
Le proprietà delle soluzioni	97
Esercizi Unità 3	102

PARTE E – REATTIVITÀ E NOMENCLATURA

Unità 1	
Le principali reazioni chimiche	107
Esercizi Unità 1	109

Unità 2	
Le principali classi di composti e la loro nomenclatura	111
Esercizi Unità 2	121

PARTE F – TERMODINAMICA E CINETICA

Unità 1	
Termodinamica chimica: energia e reazioni	125
Esercizi Unità 1	134

Unità 2	
Cinetica ed equilibrio	137
Esercizi Unità 2	150

PARTE G – EQUILIBRI CONCERTATI

Unità 1

Teorie acido-base. Equilibri e misura del pH

153

Esercizi Unità 1

156

Unità 2

Redox ed elettrochimica

157

Esercizi Unità 2

162

SOLUZIONI DEGLI ESERCIZI

165

Introduzione

Sandra Furlanetto

Delegata all'Orientamento dell'Università di Firenze

I compendi di *Dialogare* nascono come parte del progetto di Orientamento alla scelta universitaria denominato *Scuola Università di Firenze in continuità*. Il progetto è stato sviluppato dall'Università di Firenze in collaborazione con l'Ufficio Scolastico Regionale per la Toscana allo scopo di facilitare la transizione Scuola-Università.

Questi compendi disciplinari traggono origine dal confronto tra docenti della scuola secondaria di secondo grado e docenti universitari e sono stati realizzati da assegnisti di ricerca dell'Università di Firenze che hanno svolto un progetto dal titolo: *DIALOGARE: promozione di forme di raccordo Scuola-Università per l'integrazione ed il potenziamento dello studio delle discipline scientifiche e della logica* finanziato dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca.

I compendi sono uno strumento ideato per integrare e potenziare le aree disciplinari di base, che sono presenti in numerosi test per la valutazione delle competenze in ingresso o nei test per l'accesso a corsi a numero programmato locale o nazionale: la logica, fondamentale per il ragionamento e l'argomentazione, e le discipline scientifiche di matematica, fisica, chimica e biologia.

Ogni compendio presenta una sua struttura specifica, legata al contenuto disciplinare. Tuttavia, in quanto parti di un progetto complessivo volto a favorire l'accesso all'Università, tutti condividono alcuni aspetti generali che gli assegnisti di ricerca, confrontandosi con gli studenti dei primi anni dell'Università, hanno desiderato segnalare ai futuri studenti affinché vivano al meglio il proprio periodo universitario.

Valutare le proprie competenze

In quasi tutti i corsi universitari argomenti noti possono essere trattati nuovamente per le loro diverse future applicazioni. È quindi importante saper applicare la teoria alla pratica: gli esercizi possono aiutare a raggiungere questo scopo. È importante inoltre saper valutare le proprie reali competenze e, se necessario, potenziarle.

Frequentare le lezioni

È importante partecipare attivamente alle lezioni, cercando di capire gli argomenti trattati, studiando con regolarità.

Curare il linguaggio

Ogni materia ha il proprio linguaggio specifico: conoscerlo e usarlo è essenziale.

Studiare confrontandosi

Il confronto con gli altri studenti e il colloquio con i professori nell'orario di ricevimento e con i tutor che sono presenti presso tutte le scuole di Ateneo è utile per studiare in modo proficuo.

Organizzazione e sostenibilità

L'Università richiede organizzazione nello studio e quindi nella scelta degli esami da sostenere e nell'impegno quotidiano. Non devono essere sottovalutati anche gli aspetti burocratici (tasse, borse di studio, scadenze). Imparare a organizzarsi significa valutare in modo sereno le reali possibilità e progettare azioni sostenibili.

Passione e Determinazione

L'alleato più forte, oltre alla determinazione, dovrà sempre essere l'entusiasmo per il percorso di studi scelto.

Vivere l'Università

L'Università non è solo lezioni ed esami: è una comunità che offre anche eventi culturali, sportivi e di divulgazione. Queste esperienze, se vissute con entusiasmo, facilitano la maturazione di competenze trasversali utili per una serena progressione di carriera.

Un ringraziamento a tutte le Scuole secondarie di secondo grado toscane che dal 2012 collaborano con l'Università di Firenze.

Particolare riconoscenza va anche ai Delegati all'Orientamento dell'Università di Firenze per il loro straordinario impegno:

Marco Benvenuti, Giorgia Bulli, Mauro Campus, Carlo Carcasci, Daniela Catarzi, Alessandra De Luca, Annamaria Di Fabio, Chiara Fort, Emiliano Macinai, Daniela Manetti, Alessandro Merlo, Pietro Amedeo Modesti, Francesca Mugnai, Silvia Ranfagni, Stefano Rapaccini, Anna Rodolfi.

Guida all'uso del compendio

Benvenuto nella sezione di chimica del progetto DIALOGARE!

Questo strumento è nato per aiutare tutti gli studenti che devono affrontare nel loro percorso di studi un esame di chimica e vogliono potenziare alcune competenze, o ripassare gli argomenti prima di approfondirli successivamente durante i corsi universitari.

Studiando e ripassando le varie schede, raggruppate in parti ed unità, potrai dunque ritrovare le nozioni fondamentali per ognuno degli argomenti che generalmente vengono svolti durante il programma di un corso universitario di chimica (detto, talvolta 'chimica generale').

È probabile che, durante la Scuola secondaria di secondo grado tu non abbia affrontato tutti questi argomenti. Il nostro suggerimento è comunque quello di ripassarli tutti, man mano che procederai nello studio della materia, in modo da non farti sorprendere successivamente, per esempio dagli esercizi di stechiometria (che spesso sono la parte più importante degli esami scritti di chimica): se avrai chiara la teoria, ti sarà molto più facile seguire le lezioni e padroneggiare gli esercizi!

Questo strumento, però, non è un manuale! Troverai tutti gli argomenti riassunti in unità, ma, se ti accorgessi di non aver mai affrontato un argomento (o volessi semplicemente ripassarlo meglio), il nostro suggerimento è di utilizzare un qualunque libro di chimica delle Scuole secondarie di secondo grado. Come vedrai, infatti, abbiamo preferito preparare delle schede snelle che cercano di estrarre il 'succo' della teoria per ogni argomento.

Durante la lettura troverai dei termini in grassetto e corsivo: questi sono termini che non vengono approfonditi nelle unità, ma che puoi sicuramente ritrovare nei libri (per esempio cercando nell'indice analitico).

Eventuali rimandi a unità successive o precedenti, invece, saranno contraddistinti dal simbolo →.

Non dimenticarti delle precisazioni con scritto **Attenzione** o **Nota bene**: queste si riferiscono ad alcuni degli errori più comuni che si fanno venendo dalle Scuole secondarie di secondo grado, e che i nostri docenti universitari di chimica registrano più comunemente negli studenti. Fai, appunto, molta attenzione nella loro lettura.

Al termine di ogni unità troverai qualche spunto extra rispetto agli argomenti trattati e, soprattutto, alcuni test a crocette che ti potranno aiutare ad individuare eventuali lacune. Le soluzioni degli esercizi, tutte commentate, le trovi nell'ultima parte del compendio.

Ovviamente puoi decidere di procedere anche a ritroso nel ripasso, partendo dagli esercizi e recuperando gli argomenti che non ti tornano.

Non ti resta che buttarti nella lettura! Buon studio!

Parte A – Introduzione allo studio della chimica

Unità 1

Cosa significa studiare chimica

Molti corsi di laurea hanno almeno un esame di chimica, anche quando il legame con la propria materia di studio sembra del tutto assente agli studenti. Tuttavia... la chimica è ovunque: essa, infatti, è la scienza che descrive il comportamento della Materia e, dunque, si applica a qualunque ramo scientifico e tecnologico. La M maiuscola non è casuale: la Materia, infatti, comprende proprio tutto, dalle polveri interstellari, alle leghe delle auto, alla biochimica degli esseri viventi... la lista è infinita. Recentemente, su un blog della nota rivista «Nature» è stato pubblicato il seguente articolo: *A comprehensive overview of chemical-free consumer products* (traducibile come: *Un elenco completo dei prodotti di consumo senza chimica*). Prova a vedere tu stesso la lista: <http://blogs.nature.com/thescepticalchymist/files/2014/06/nchem_-Chemical-Free.pdf>.

Noti qualcosa di strano? La lista è vuota! Non esiste niente che sia 'senza chimica', perché la chimica non è buona o cattiva, ma è qualunque cosa intorno a noi, prodotta dalla natura o fabbricata da noi stessi!

Se però tutto è chimica... allora ecco spiegato perché tutti i corsi di laurea, da quelli di tipo chimico-fisico puro, a quelli biologico-sanitario, a quelli ingegneristici, non possono prescindere dallo studio della chimica: le sue (dopotutto semplici!) regole di base ti serviranno di sicuro negli studi per meglio comprendere il nostro universo, qualunque sia l'applicazione specifica cui vorrai dedicarti.

Ovviamente, nonostante questa bella introduzione, sappiamo bene che per molti studenti la chimica resta comunque una materia molto difficile da comprendere e utilizzare con profitto, alle scuole Superiori e all'Università. Speriamo che con questo strumento didattico e con i suoi esercizi riusciremo ad aiutarti, lasciandoti così anche libero, durante i corsi in classe, di comprendere meglio i numerosi aspetti entusiasmanti ed affascinanti che possono emergere durante il suo studio.

Un ultimo appunto: la chimica, essendo una scienza sperimentale, richiede una mentalità scientifica da parte di chi si cimenta nel suo studio! Partendo dalle osservazioni sperimentali, spesso intuitive, si raggiungono delle leggi formali, che si basano sulla matematica e il rispetto del ragionamento ipotetico-deduttivo che è la base metodo scientifico. Per singoli aspetti specifici, si rimanda ai singoli capitoli successivi. Nella prossima unità (→ Unità 2), invece, si riprenderanno alcuni concetti che dovresti avere acquisito nelle scuole Superiori (studiando fisica e chimica), ma che talvolta possono risultare comunque non chiarissimi.

Ancora una volta... buona lettura! E benvenuto nel mondo della chimica!

Unità 2

Misure scientifiche: errore, cifre significative e notazione scientifica

1. Misurare in scienza

Secondo il **metodo scientifico**, una misura scientifica deve essere svolta, per quanto più possibile, in maniera riproducibile, cioè, deve essere descritta e realizzata in modo che chiunque, in qualunque laboratorio, leggendo tale descrizione, sia in grado di ottenere lo stesso risultato. Ovviamente, nonostante tutte le accortezze che si possono avere nell'effettuare una misura riproducibile, è altrettanto impossibile che la misura non abbia un qualche tipo di errore. Questo è ben noto agli scienziati e, di conseguenza, insieme ad una misura, si riporterà sempre anche l'**errore** associato.

Gli errori possono essere fondamentalmente di due tipi: **sistematici**, come, ad esempio, quelli dipendenti da uno strumento di misura, oppure dalla procedura di misura stessa, o dall'operatore (causano lo spostamento dei valori misurati dal valore vero in un'unica direzione), o **casuali**, dipendenti da diversi possibili fattori non controllabili (causano la dispersione dei valori misurati attorno a un valore medio).

Per valutare correttamente l'errore sulla misura che si sta effettuando, le misure devono essere ripetute (con un minimo solitamente accettato di 3 misure) e da queste può essere calcolato il valore medio e quindi l'**errore sistematico** e quello **casuale**.

Per i singoli metodi di calcolo dei diversi tipi di **errore** si rimanda ad un ripasso specifico. Ricordiamo qui che comunemente sono riportati l'**errore assoluto** e l'**errore relativo**. L'errore assoluto o errore totale è dato dalla somma dell'errore casuale e dell'errore sistematico. L'errore relativo si ottiene invece dividendo l'errore casuale per il valore medio delle misure e moltiplicando per cento. L'errore relativo permette di confrontare la precisione di dati con unità di misura diverse.

Quale è il significato dell'errore? Probabilmente ti sei già imbattuto in una figura di questo tipo (fig. 1.1):

La figura mostra un bersaglio, il cui centro corrisponde alla misura corretta che dovrei ottenere, e dei "colpi", ognuno dei quali rappresenta una singola misurazione effettuata. Affinché

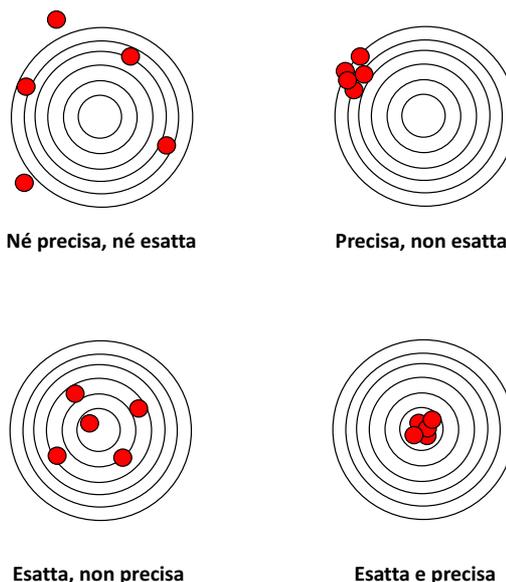


Fig. 1.1 – Precisione e esattezza nelle misure scientifiche.

la mia misura abbia un piccolo errore totale (e quindi sia accurata) dovrò essere sia preciso che esatto. Una misura precisa, infatti, comporta degli errori casuali piuttosto piccoli e quindi una scarsa dispersione dei valori misurati. L'esattezza, invece, è la capacità di riuscire ad ottenere, come valore di misura, un valore il più vicino possibile al valore reale e quindi di avere un errore sistematico piccolo. Tuttavia, se le mie misure sono precise ma non avrò ad esempio *tarato* (*calibrato*) bene lo strumento di misurazione utilizzato, all'errore casuale si aggiungerà un importante errore sistematico, e in questo caso l'errore totale potrà essere elevato. Questo dipenderà quindi soprattutto dalla corretta *taratura/calibrazione* dello strumento di misura. È evidente che, se utilizzo correttamente una procedura e uno strumento calibrato gli errori sistematici saranno molto bassi e, pur permanendo degli errori accidentali, dovrei poter ottenere un valore relativamente vicino a quello reale con errori totali piuttosto bassi.

ATTENZIONE:

- È possibile ottenere il valore vero con una misura? Sì... e no! L'unico modo per ottenere una misura per quanto più possibile vicina al valore reale sarà utilizzare una procedura adatta e uno strumento calibrato e sensibile (→ paragrafi seguenti) rispetto alla grandezza che sto osservando (vedi nei paragrafi seguenti), e ripetere la misura un numero di volte ragionevole. In questi casi è possibile ottenere valori di misura praticamente sovrapposti al valore reale. Tuttavia non saranno comunque il valore reale, ma solo e solamente una misura di questo!
- Queste tematiche, per esempio, sono molto importanti nella misura del tempo. Probabilmente saprai che gli orologi atomici sono in grado di predire l'ora esatta con elevata precisione e, appunto, esattezza. In questi casi effettivamente il valore reale e quello misurato sono praticamente sovrapposti. Ma anche gli orologi atomici possono perdere la calibrazione, aumentando l'errore e, di conseguenza, vanno periodicamente ricalibrati.

2. Le cifre significative

In base a quanto detto, le proprietà dello strumento di misura sono determinanti per l'errore che viene associato alla misura effettuata. La prima conseguenza diretta è che il dato che si riporta avrà un certo numero di **cifre significative**, dipendente direttamente dalla **sensibilità** dello strumento e dall'errore conseguente sulla misura.

Le cifre significative, infatti, saranno corrispondenti alle cifre che non sono toccate dall'errore della misura con l'aggiunta, come ultima, di una cifra variabile. Se, effettuando una misura tramite uno strumento, si ottengono un numero di valori superiori a quello delle cifre significative, dovrò approssimare il dato a seconda di quest'ultime, in quanto le altre non hanno alcun senso scientifico. Per esempio:

$$(1,345780 \pm 0,09132) \text{ m}$$

nel caso in cui la mia misura abbia 3 cifre significative, diventerà:

$$(1,35 \pm 0,09) \text{ m}$$

E, dunque, avrà tre cifre significative.

In generale, contando le cifre significative dovrai contare tutte le cifre diverse da 0 e le cifre che hanno **0 non-posizionali**. Cosa significa? Vediamo un esempio:

$(0,06740 \pm 0,00002)$ m, ha 4 cifre significative

In questo numero ci sono 3 cifre con 0, ma solo una è significativa (l'ultima). Questo perché le prime due, appunto, sono delle cifre posizionali, che mi dicono solamente a quale ordine di grandezza devo posizionarmi (in questo caso nei centesimi di m, i centimetri).

Consideriamo adesso un altro numero:

(134570000 ± 40000) m, ha 5 cifre significative

Infatti l'errore ci dice che considerare cifre significative oltre le decine di migliaia, non avrebbe scientificamente senso. Le 4 cifre con 0, dopo 7, quindi sono cifre posizionali e non vanno considerate per il conto delle cifre significative.

ATTENZIONE:

- In tutti i numeri precedenti abbiamo sempre aggiunto l'unità di misura, anche se stavamo facendo degli esempi banali. Questa precisazione è molto importante, in quanto l'uso delle cifre significative e dell'errore nasce direttamente dalla natura sperimentale delle misure e va sempre applicato a queste. Non esiste dato sperimentale senza la sua unità di misura!
- Ed è proprio per lo stesso motivo che è così importante definire correttamente l'errore e il numero di cifre significative di ogni misura: prendere un numero di cifre significative sbagliate, infatti, significherebbe 'falsare' il dato che ho ottenuto dal mio strumento, ponendomi, dunque, al di fuori del metodo scientifico. Ricorda che uno dei principi fondamentali della scienza è la ripetibilità (e la riproducibilità) delle misure sperimentali effettuate.

3. Calcoli con misure sperimentali

Il risultato di una serie di osservazioni fisiche della natura generalmente porta alla formulazione di leggi fisiche che descrivono le relazioni tra grandezze diverse. Queste leggi possono successivamente essere utilizzate con nuovi dati sperimentali, per prevedere il comportamento di un certo sistema in esame. Entrambe le fasi (quella di formulazione e quella di utilizzo di una legge fisica), dunque, si basano su calcoli tra misure sperimentali, che devono essere i più precisi ed accurati possibili.

Come si svolgono i calcoli fra dati sperimentali, che, dunque, possiedono un errore e delle cifre significative specifiche? Il principio che deve essere considerato in ogni calcolo tra misure sperimentali è la **conservazione della 'qualità' della misura** stessa, cioè, il mantenimento dello stesso grado di precisione ed esattezza dei dati misurati, anche nel risultato ottenuto dai calcoli effettuati su tali dati.

Come immaginerai, soprattutto nel caso in cui la legge fisica metta in relazione grandezze di tipo diverse (misurate, dunque con strumenti diversi), il rispetto di questo principio è tutt'altro che semplice e richiede uno studio molto approfondito, definito come studio della *propagazione dell'errore*. Non tratteremo qui questo complesso argomento, che, probabilmente, incontrerai più avanti negli studi, applicandolo direttamente ai tuoi campi specifici di utilizzo.

Possiamo però qui riportare le regole pratiche sulla propagazione dell'errore rispetto alle cifre significative dei dati che, invece, sono molto semplici da ricordare e applicare: il numero di cifre significative del risultato dato dalla combinazione di due dati con cifre significative diverse sarà uguale al numero con il minor numero di cifre significative. È molto più facile vedere direttamente un esempio:

$$6,194 \text{ m} + 13,1 \text{ m} = 19,3 \text{ m}$$

Il primo numero ha 4 cifre significative, mentre il secondo ne ha 3. Il risultato deve, dunque averne 3, come correttamente riportato (dopo l'approssimazione da 19,294 m, che è il risultato che otterresti con la calcolatrice).

Prendiamo un caso più complesso: voglio misurare la velocità media di un'auto in m/s che ha percorso $3,01 \cdot 10^3 \text{ m}$ in $1,620 \cdot 10^3 \text{ s}$ (30,1 km in 27 minuti). Tutti sappiamo che il calcolo sarà:

$$3,01 \cdot 10^3 / 1,620 \cdot 10^3 \text{ s} = 1,86 \text{ m/s}$$

Quante cifre significative devo prendere? Il primo dato ha 3 cifre significative, mentre il secondo ne ha 4. Il risultato, come nell'esempio precedente, deve avere 3 cifre significative, come riportato (dopo l'approssimazione da 1,85802 m/s, che è il risultato che otterresti con la calcolatrice).

ATTENZIONE:

Nella maggior parte dei libri testo, i dati sperimentali vengono presentati proprio come nei nostri ultimi esempi, definendo cioè le cifre significative del dato, ma senza mostrarne l'errore sulla misura. Questa è una semplice approssimazione, utile per lo studio della materia, ma che non rappresenta la prassi di laboratorio: ribadiamo ancora una volta che, nella realtà delle misure sperimentali, l'errore associato alla misura deve sempre essere riportato.

Anche se troverai spesso questa approssimazione nei testi scientifici, ricordati sempre che il significato delle cifre significative resta sempre associato all'errore sulla misura.

4. La notazione scientifica

In base a quanto detto nei precedenti paragrafi, probabilmente comprenderai con facilità perché la **notazione scientifica**, cioè il rappresentare i numeri come interi fra 1 e 9 moltiplicati per una potenza di 10, sia così comune per le misure sperimentali: indipendentemente dall'ordine di grandezza del numero, si potrà **sapere immediatamente il numero di cifre significative** della misura.

I due numeri mostrati nel paragrafo precedente, sulle cifre significative, infatti, diventano semplicemente:

$$0,06740 \text{ m} \quad \rightarrow \quad 6,740 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$134570000 \text{ m} \quad \rightarrow \quad 1,3457 \cdot 10^8 \text{ m}$$

I numeri espressi in cifre significative sono di facile lettura e mostrano immediatamente l'esattezza della misura presentata. Aiutano anche a ricordare facilmente il numero di cifre significative che va utilizzato in un risultato, nel caso vadano combinate in un calcolo.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Ripassa la schematizzazione del *metodo scientifico*, che è il metodo adottato per ottenere delle misure sperimentali e, in base a queste, ricavare delle leggi sulla natura.
- Ripassa la definizione di *errore assoluto e relativo* e i metodi per il loro calcolo. Se vuoi puoi anche leggere le leggi di *propagazione dell'errore*, per i calcoli più semplici (quelli con le quattro operazioni, per esempio)

Esercizi Unità 2

1. Quante sono le cifre significative in 0,0430310 mg?

- A. 5 cifre
- B. 7 cifre
- C. 6 cifre
- D. 8 cifre

2. Come posso scrivere in notazione scientifica il dato 7940500000 km?

- A. $7,940500000 \cdot 10^9$ km
- B. $7,9405 \cdot 10^9$ km
- C. $7,94 \cdot 10^9$ km
- D. $79405 \cdot 10^5$ km

3. Se eseguo la somma: 1,48 m + 2,61 m + 3,856 m + 1,251 m. Qual è il risultato corretto da riportare?

- A. 9,197
- B. 9
- C. 9,19
- D. 9,20

4. Secondo il metodo scientifico, una misura sperimentale:

- A. è sempre esatta.
- B. sarà ottenuta da una media di misure e avrà sempre un errore associato.
- C. sarà ottenuta da una misura strumentale, con un errore dello strumento.
- D. è ottenuta da un numero enorme di misure.

5. Una misura precisa ed esatta permette:

- A. di ottenere un valore attendibile, con associato un errore piccolo, vicino al valore reale.
- B. di ottenere un valore attendibile, senza aver alcun errore, vicino al valore reale.
- C. di ottenere il valore reale, con associato un errore.
- D. di ottenere il valore reale.

Parte B – La natura della materia

Nella Parte A abbiamo introdotto la chimica, definendola come la scienza che studia la Materia (con la M maiuscola, perché la comprende interamente). La prima domanda che adesso possiamo farci è: cosa intendiamo esattamente per materia? Come puoi immaginare questa domanda non è per niente banale! Sappiamo infatti, per esempio, che ci sono molti materiali diversi, alcuni estremamente semplici, dati per esempio da un unico elemento (l'oro è uno di questi) o da una loro semplice combinazione (come l'acqua, H_2O), altri molto più complessi, come le leghe metalliche o le molecole biologiche.

È ormai parte della cultura popolare condivisa il concetto che alla base della materia vi siano gli **atomi**, isolati o combinati in modi diversi. Quello che scoprirai (o riscoprirai, ripassando) in questo capitolo, è che, acquisendo la padronanza di pochi concetti di base della chimica, avrai tutto quello che ti occorre per comprendere ogni tipo di nozione più complessa. A maggior ragione, dunque, ti consigliamo di leggere attentamente le prossime unità... che ti guideranno alla scoperta dell'ABC della chimica.

Iniziamo con la prima domanda che ci siamo posti: cosa è la materia?

Unità 1

La natura fisica della materia

1. Sistemi e Fasi

Prima di analizzare nel dettaglio le proprietà della materia è importante introdurre una terminologia scientifica opportuna che permetta di descriverla nel modo più preciso possibile.

In particolare, per la descrizione della materia, dobbiamo definire due termini fondamentali, che si ritrovano in tutte le scienze applicate e sono utilizzati per descrivere il fenomeno in esame.

- **Sistema:** indipendentemente dal tipo di materia scientifica (chimica, fisica, biologia), per sistema si intende la porzione di universo (e quindi di materia ed energia) che è oggetto della nostra osservazione, cioè della misura scientifica di un fenomeno naturale. Tutto il resto dell'universo, che resta al di fuori del sistema considerato, prende invece il nome di ambiente. Alcuni 'sistemi' sono particolarmente conosciuti: il sistema solare, il sistema atomico, il sistema cardiovascolare. Come potrai immaginare, quindi, non c'è alcun limite specifico per le dimensioni del sistema e, di volta in volta, potrà essere infinitamente piccolo, infinitamente grande, o in una qualunque posizione intermedia, ma opportuna per il tipo di misura. Ricorda che i sistemi non sono mai scelti a caso, ma piuttosto cercando di racchiudere all'interno tutte le proprietà fondamentali per descrivere un fenomeno al quale siamo interessati, in modo da rendere scientificamente apprezzabile il risultato dell'osservazione: è inutile analizzare una singola cellula di un corpo umano, se voglio studiare il metabolismo degli alimenti. L'informazione ottenuta sarebbe sempre e comunque parziale.
- **Fase:** i sistemi possono essere molto complessi o estremamente semplici. Un primo modo per analizzare il sistema selezionato è individuare tutte le aree per le quali le proprietà chimico-fisico sono uniformi. Una singola area di questo tipo è detta fase del sistema.

Un sistema potrà dunque essere formato da una sola fase (e in tal caso sarà detto **sistema omogeneo**), oppure da certo numero di fasi (da poche a moltissime, e in tal caso sarà definito sempre come un generico **sistema eterogeneo**). È importante chiarire che un sistema eterogeneo può essere sempre ridotto ad un insieme di sistemi omogenei, che devono essere analizzati individualmente.

Vedremo nei paragrafi successivi alcuni esempi di sistemi chimici, sia eterogenei che omogenei. Due esempi semplici che potrai ricordare facilmente sono relativi all'acqua: una miscela di acqua e olio rappresenta un sistema eterogeneo formato da due fasi (immiscibili, appunto), mentre una miscela di acqua e sale disciolto al suo interno, invece, è un esempio di sistema omogeneo, perché in ogni sua parte il sistema è descritto dalle stesse proprietà.

2. Gli stati di aggregazione della materia

Iniziamo a descrivere la classificazione della materia a partire dalle proprietà più semplici da osservare e misurare empiricamente, quali le **proprietà fisiche**.

La più semplice classificazione di questo tipo è sicuramente nota a tutti, fin dall'infanzia, e riguarda la descrizione degli **stati di aggregazione della materia**: tutta la materia dell'Universo può, con poche eccezioni, essere classificata in uno dei 3 principali stati di aggregazione, **solido**, **liquido** o **gassoso** (in effetti ne esiste anche un quarto, detto plasma, simile ad un gas ionizzato, che però si forma solo in condizioni molto particolari).

La classificazione secondo gli stati di aggregazione, oltre ad essere molto semplice, è anche estremamente intuitiva ed è appunto, compresa fin da bambini, osservando i continui passaggi di stato dell'acqua che ci circonda. Riassumendo brevemente, i tre stati di aggregazione si distinguono in:

- solidi, hanno forma e volume definiti e una alta densità;
- liquidi, hanno volume proprio, ma nessuna forma definita e una densità quasi sempre un po' maggiore del corrispondente solido;
- gas (e vapori), non hanno né forma, né volume definito e una densità estremamente bassa.

Nonostante l'estrema semplicità con cui è possibile descrivere macroscopicamente gli stati di aggregazione, la loro spiegazione scientifica non è altrettanto semplice.

È infatti necessario mettere in gioco la **natura corpuscolare della materia** e il concetto di **agitazione termica** delle particelle che la formano: tutte le particelle che compongono la materia, infatti, sono in grado di ricevere o cedere **calore (energia termica)** dall'ambiente circostante.

Un aumento dell'energia delle particelle corrisponderà anche ad un aumento dell'agitazione termica, cioè dei moti delle particelle stesse. Nel caso dei liquidi o dei gas tali moti saranno casuali, mentre nel caso di un solido si tratterà di oscillazioni intorno ad una posizione di equilibrio.

Quando questa energia diventa troppo grande (con valori che dipendono dai singoli materiali), si ha un **passaggio di stato**, un vero e proprio salto tra uno stato con più vincoli ad uno con meno vincoli (per esempio da un solido, dove le particelle sono vincolate, ad un liquido, dove si possono muovere liberamente, ma restando sempre vicine, all'interno di un volume definito). Anche durante un raffreddamento possono essere indotti i passaggi di stato, ma in questo caso si passa da stati con meno vincoli a stati con più vincoli.

Lo schema dei passaggi di stato permette di riassumere le situazioni possibili (fig. 1.1):



Fig. 1.1 - Schema delle trasformazioni tra i tre stati di aggregazione della materia. Le trasformazioni che richiedono assorbimento di calore dall'esterno (indicate con frecce rosse) portano sempre ad uno stato di aggregazione con meno vincoli. Viceversa, le trasformazioni che richiedono rilascio di calore dall'interno (indicate con frecce blu) portano sempre ad uno stato di aggregazione con più vincoli.

RICORDA:

- Ogni stato di aggregazione diverso rappresenterà sempre una fase del sistema completamente separata dalle altre: il ghiaccio che galleggia nell'acqua è un sistema eterogeneo composto da due fasi.
- Vapore e gas sono due cose diverse. La loro distinzione riguarda principalmente il concetto di **temperatura critica**. Un materiale, che si trova in forma gassosa prima di aver raggiunto la sua temperatura critica, sarà detto vapore, in quanto è possibile, a seguito di una compressione, riportarlo allo stato liquido (condensazione). Superata tale temperatura, invece, si può parlare realmente di gas, in quanto nessuna compressione può riportare il gas a liquido.

3. Sostanze pure e miscugli

Adesso torniamo al concetto di sistema e di fasi. Cosa differenzia l'acqua minerale dall'acqua distillata che utilizziamo per stirare? In entrambi i casi si hanno due sistemi omogenei con una sola fase, tuttavia, mentre nel secondo caso sappiamo che abbiamo solo acqua, nel primo caso si avrà acqua e ioni dispersi in unico sistema omogeneo.

In generale, quando in un sistema possiamo individuare un **unico componente, non ulteriormente separabile**, come nel caso dell'acqua distillata, tale componente viene definito **sostanza pura**. In tutti gli altri casi i sistemi saranno formati da **più sostanze pure** e si avranno dei **miscugli**. Talvolta le sostanze pure, che mescolate danno luogo ad un miscuglio, possono anche avere la stessa formula chimica! Per esempio questo succede se mescolo grafite pura (100% carbonio) e diamante puro (ancora 100% carbonio).

Un miscuglio che si trova in un'unica fase sarà detto **miscuglio omogeneo**, mentre un miscuglio che si trova su **più fasi** sarà detto invece **miscuglio eterogeneo**.

Sostanze pure che formano miscugli eterogenei possono trovarsi nello stesso stato di aggregazione (quando non sono miscibili tra loro, come, ad esempio, acqua e olio), oppure in stati di aggregazione diversi, quali, per esempio, gli aerosol (liquidi o solidi dispersi in gas). Ci sono molti esempi che non tratteremo qui e che puoi ripassare facilmente.

ATTENZIONE:

- I termini sistema omogeneo e miscuglio omogeneo sono diversi, anche se entrambi corrispondono a sistemi con una fase. I sistemi omogenei, infatti, possono essere miscugli omogenei, se contengono più sostanze diverse in quantità relative che possono variare entro intervalli più o meno limitati, ma possono essere anche formati da un'unica sostanza pura, come abbiamo visto nell'esempio dell'acqua distillata.
- Le soluzioni, che tratteremo più avanti (→ Parte C, Unità 6), sono miscugli generalmente omogenei, in cui la componente minoritaria è definita soluto, mentre la componente maggioritaria è definita solvente.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Puoi ripassare le **curve di riscaldamento e raffreddamento**, che introducono il concetto di **sostanza termica**, che si associa a quello di **calore latente** specifico per ogni singola sostanza
- Approfondisci il concetto di **temperatura** come flusso di calore che avviene sempre da un corpo caldo verso un corpo freddo (è il primo esempio di concetto termodinamico: il flusso ha sempre una direzione definita).
- Studia il concetto di **punto critico** e i **grafici di stato delle sostanze**.

Esercizi Unità 1**1. Quale delle seguenti non è una sostanza pura?**

- A. Metano.
- B. Oro.
- C. Acqua minerale.
- D. Acqua distillata.

2. Quale di queste miscele è omogenea?

- A. Latte.
- B. Sabbia.
- C. Maionese.
- D. Benzina.

3. I miscugli eterogenei:

- A. Non è possibile determinarne il numero delle fasi.
- B. sono costituiti sempre da due fasi.
- C. sono costituiti sempre da almeno tre fasi.
- D. sono costituiti sempre da almeno due fasi.

4. Un sistema omogeneo:

- A. è sempre formato da miscele omogenee.
- B. contiene sempre almeno due fasi.
- C. può essere formato da un'unica sostanza pura.
- D. non può essere formato da sostanze pure.

5. Per sublimazione si intende:

- A. il passaggio di stato diretto da solido a gassoso da parte di una sostanza.
- B. il passaggio di stato diretto da gassoso a solido da parte di una sostanza.
- C. il passaggio di stato diretto da liquido a gassoso da parte di una sostanza.
- D. il passaggio di stato diretto da solido a liquido da parte di una sostanza.

Unità 2

Le basi della chimica: teoria atomica di Dalton e leggi ponderali

1. Le reazioni chimiche

Definite alcune fondamentali proprietà fisiche della materia, siamo pronti ora a passare a trattare la chimica vera e propria. Anche in questo caso, prima di addentrarci nelle prime leggi fondamentali, è importante definire alcuni termini che potrai considerare come le basi di un vero e proprio linguaggio, completamente nuovo.

Iniziamo con la terminologia che definisce le **reazioni chimiche**: nel linguaggio comune ci sono molti modi diversi per descrivere una trasformazione chimica. Per esempio possiamo dire: «aggiungo un sale e lo sciolgo in acqua», oppure «scaldo il prodotto, fino a che non ottengo un solido scuro e fuoriesce del gas», e così via.

Nonostante le molte possibilità linguistiche che possiamo utilizzare per descrivere una reazione, tutte le reazioni chimiche possono essere sempre ricondotte ad una **equazione chimica**, cioè ad una forma standard universale che rappresenta scientificamente le reazioni chimiche.



dove A e B sono detti **reagenti** della reazione, mentre C e D saranno i **prodotti**.

La **freccia** al centro rappresenta la **trasformazione chimica** quando questa è **quantitativa**, cioè quando la reazione procede fino al consumo completo dei reagenti. In alternativa si utilizzerà la doppia freccia (\rightleftharpoons), per indicare che la reazione è di **equilibrio chimico** (\rightarrow Parti F e G) cioè che dal punto di vista macroscopico la reazione si è fermata prima di aver trasformato tutti i reagenti in prodotti e, dunque, una volta raggiunto lo stato di equilibrio, avrò contemporaneamente sia reagenti che prodotti nella miscela di reazione, in quantità invariate almeno fino a che non intervengano alterazioni dall'esterno.

Proprio da queste parti successive, anticipiamo anche alcuni concetti di **termodinamica** e **cinetica chimica** (\rightarrow Parte F), utili per descrivere tutte le reazioni, che verranno trattati con maggiore dettaglio:

- Sebbene non vi sia un limite massimo alle sostanze pure che possono reagire in una reazione chimica, a causa dei **fattori cinetici** (\rightarrow Parte F, Unità 2), generalmente in una singola reazione possono partecipare al massimo 3 reagenti e, allo stesso modo, generalmente non si ottengono mai più di 3 prodotti. È comunque possibile avere reazioni in cui da un solo reagente si formano più prodotti, o viceversa.

- Anticipiamo anche un importante concetto di **termodinamica** (→ Parte F, Unità 1): in generale le reazioni chimiche si accompagnano a scambi di calore (energia). La trattazione termodinamica delle reazioni prende in considerazione diversi parametri. Tuttavia possiamo però ricordare in modo molto semplice che una reazione sarà spontanea se l'energia libera dei prodotti sarà minore di quella dei reagenti.
- Considerando inoltre il sistema in cui avviene la reazione e l'ambiente che circonda il sistema considerato, potremmo avere che:
 - se il calore viene rilasciato dal sistema verso l'ambiente, allora la reazione produce calore ed è detta esotermica;
 - se invece il calore viene fornito al sistema dall'ambiente, allora la reazione necessita di calore per procedere ed è detta endotermica.
 Se definiamo Q , il calore della reazione, avremo:
 - reazione esotermica: $A+B \rightarrow C+D+Q$
 - reazione endotermica: $A+B+Q \rightarrow C+D$

2. Le leggi ponderali

L'uomo cominciò a 'fare chimica' ben prima che questa diventasse una vera e propria scienza: la sintesi delle prime leghe, come il bronzo, risale addirittura alla preistoria. Durante il medioevo l'**alchimia**, basata in parte su osservazioni scientifiche, in parte su superstizioni e credenze popolari, permise di scoprire diversi elementi chimici e molte reazioni così come le conosciamo oggi. Nello stesso periodo, anche lo studio sistematico delle piante medicinali permise di comprendere il concetto di **principio attivo** e dette il via agli **studi farmaceutici**.

La chimica moderna, come scienza, nasce invece solo nel '700, quando, grazie all'utilizzo di nuovi strumenti di analisi, fu possibile isolare con maggiore precisione gli **ambienti di reazione** (il sistema utilizzato dal chimico, → Parte A, Unità 2) e realizzare per la prima volta una vera osservazione globale del comportamento dei reagenti e dei prodotti durante una reazione.

Grazie alla precisione di questi nuovi dati empirici, i tre grandi padri della chimica moderna, Lavoisier, Proust e Dalton, poterono formulare una serie di **leggi ponderali**, che, partendo dalla descrizione della relazione tra le masse delle componenti delle sostanze che partecipano alle reazioni, permise per la prima volta di definire le proprietà generali di una reazione chimica. Fu proprio a partire dalle leggi ponderali, che Dalton poté poi formulare la sua **teoria atomica**. Ma andiamo con ordine e vediamo per prime le 3 leggi ponderali.

1. Legge di conservazione della massa (Lavoisier, 1787)

La legge di conservazione della massa rappresenta uno dei grandi punti cardine della scienza moderna e può essere riassunta in una singola frase, attribuita (in modo dubbio), a Lavoisier stesso: «nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma».

Riferendosi ad una generica reazione chimica (ad esempio $A+B \rightarrow C+D$), possiamo tradurre la legge di conservazione della massa in linguaggio chimico definendola come: *in una trasformazione chimica, la massa dei reagenti e quella dei prodotti restano identiche*.

Tale affermazione, dunque, corrisponde a:

$$m_{\text{REAGENTI}} = m_{\text{PRODOTTI}}$$

Che, per l'esempio considerato, diventa:

$$m_A + m_B = m_C + m_D$$

Lavoisier riuscì ad elaborare la sua legge, creando una nuova strumentazione di sua concezione, che per la prima volta permetteva di isolare gli ambienti di reazione, rendendo possibile quindi la misura delle masse dei reagenti e dei prodotti, in qualunque stato di aggregazione si trovassero. Fu proprio in questo modo che per primo riuscì a dimostrare (contro la teoria degli alchimisti del **flogisto**), che la perdita di massa di un solido durante una combustione è completamente compensata dall'aumento di massa dell'aria circostante e che, se considero la somma $m_{(SOLIDO)} + m_{(ARIA)}$, questa si mantiene costante prima e dopo la reazione di combustione.

APPROFONDIMENTO

In effetti c'è un solo tipo di reazione, ignoto ai tempi di Lavoisier, che prevede una variazione di massa e che, dunque, non rispetta la legge di conservazione della massa: la **reazione nucleare**. In questo tipo di reazioni, infatti, gli atomi perdono alcune delle proprie particelle subatomiche, variando leggermente la loro massa, e rilasciando una grande quantità di energia. Questo principio, ben noto fin dalle ricerche di Fermi, è alla base dello sfruttamento industriale dell'energia nucleare (e, purtroppo, anche da parte dell'industria bellica).

In realtà, come dimostrò il fisico Albert Einstein, materia ed energia sono strettamente legate (ricorda la celebre relazione $E = mc^2$) e, in effetti, se considero correttamente l'insieme materia + energia, questa risulta effettivamente conservata anche nelle reazioni nucleari.

2. Legge delle proporzioni definite (Proust, 1799)

Proust definì la legge delle proporzioni definite a partire dall'osservazione empirica dei composti: egli fece una serie di esperimenti in cui pesava accuratamente delle quantità diverse di composti puri formati da due sole sostanze (per esempio 5 g e 10 g di FeS_2 , formato da ferro e zolfo). Successivamente, scaldandoli, faceva decomporre il composto, in una reazione che liberava le sostanze elementari pure (ferro e zolfo, appunto). Infine pesava nuovamente le due sostanze, verificando ogni volta il rispetto della legge di conservazione della massa di Lavoisier.

Dall'analisi dei numerosi dati ottenuti giunse ad una conclusione molto importante: nonostante i diversi pesi di partenza nei vari esperimenti, se calcolava il rapporto delle masse dei due elementi ottenuti dalle reazioni di decomposizione, si otteneva sempre un valore definito, che era tipico per ogni composto.

A partire da queste osservazioni, formulò dunque la legge delle proporzioni definite, che affermava: *dato un composto formato da diversi elementi, il rapporto tra le masse degli elementi che lo costituiscono è definito e costante.*

Considerando un generico composto AB, potrò dunque calcolare:

$$m_A / m_B = K$$

dove K sarà un valore ben definito che non cambierà al variare delle m di A e B. In altre parole, se prendo il doppio di A, avrò anche il doppio di B. Se prendo la metà di A, avrò anche la metà di B... e così via.

Ricordiamo che vale anche:

$$m_A + m_B = m_{AB}$$

A partire dalla legge di Proust si può anche introdurre il concetto di **reagente in eccesso**: se si fa reagire A con B, essi reagiranno combinandosi in modo da rispettare il loro rapporto K e, di conseguenza, se uno dei due reagenti sarà presente nell'ambiente di reazione in quantità maggiori di quanto al massimo possa reagire con l'altro reagente, allora la quantità rimanente sarà in eccesso e non parteciperà alla reazione.

Per esempio, se ho un eccesso di B, avrò:

$$m_B = m_{B \text{ REAGITO}} + m_{B \text{ ECCESSO}}$$

Evidentemente solo $m_{B \text{ REAGITO}}$ andrà considerato come m_B , sia nella legge di Lavoisier che in quella di Proust, mentre $m_{B \text{ ECCESSO}}$ non parteciperà alla reazione.

Consideriamo un esempio prendendo la pirite, FeS_2 , della quale sappiamo che il rapporto tra ferro e zolfo è: $m_{\text{Fe}}/m_{\text{S}} = 0,87$.

Se si prendono 15 g di Fe e 15 g di S, in base al rapporto descritto (Fe è minore di S), allora evidentemente Fe sarà in eccesso rispetto a S. E, dunque, varrà:

$$m_{\text{Fe REAGITO}}/m_{\text{S}} = 0,87, \text{ dove: } m_{\text{Fe REAGITO}} = m_{\text{Fe}} - m_{\text{Fe ECCESSO}}$$

$$\text{Se eseguo il calcolo ottengo: } m_{\text{Fe REAGITO}} = 0,87 \cdot m_{\text{S}} = 0,87 \cdot 15 \text{ g} = 13,05 \text{ g}$$

$$\text{E, di conseguenza: } m_{\text{S ECCESSO}} = m_{\text{S}} - m_{\text{S REAGITO}} = 15 \text{ g} - 13,05 \text{ g} = 1,95 \text{ g}$$

Quest'ultima quantità è un eccesso di Fe nell'ambiente di reazione e non partecipa attivamente alla reazione con lo zolfo.

3. Legge delle proporzioni multiple (Dalton, 1808)

Dalton partì dal lavoro di Lavoisier e Proust per formulare contemporaneamente la sua teoria atomica e la terza legge ponderale: la legge delle proporzioni multiple. Quest'ultima spiega la relazione che si instaura quando gli **stessi elementi si combinano in composti diversi**: il **rapporto tra le masse** dello stesso elemento, combinato in modo diverso in due composti, **darà sempre un numero intero e piccolo**.

Se prendiamo, per esempio due composti, AB e AC, allora, secondo la legge di Dalton si ha:

$$m_{A(AB)} / m_{A(AC)} = N$$

dove N, è un numero intero e piccolo (per esempio 1,2,3).

Probabilmente con un esempio ti sembrerà tutto molto più chiaro: consideriamo due composti che si possono ottenere dalla combinazione di carbonio (C) e ossigeno (O), il monossido di carbonio (CO) e l'anidride carbonica (CO_2).

Se parto sempre dalla stessa quantità di carbonio, a piacere, ma identica nei due composti (in modo che valga $m_{C(CO)} / m_{C(CO_2)} = 1$), allora se misuro la quantità di ossigeno corrispondente e ne calcolo il rapporto si avrà sempre, come atteso:

$$m_{O(CO)} / m_{O(CO_2)} = 0,5$$

3. La teoria atomica di Dalton

Come abbiamo detto, contemporaneamente alla formulazione della sua legge delle proporzioni multiple, nel 1803, Dalton descrisse anche la sua fondamentale **teoria atomica**, che, basandosi proprio sulle 3 leggi ponderali, introduceva il concetto di ‘singola parte chimica’ della materia. Tale ‘singolarità’ venne denominata **atomo**, riprendendo un concetto che risaliva addirittura a Democrito, filosofo atomista dell’Antica Grecia, che per primo aveva ipotizzato (senza alcuna evidenza scientifica) che la materia fosse proprio strutturata in atomi indivisibili.

La sua teoria si componeva di 5 punti:

1. Tutta la materia è costituita da particelle piccolissime, indistruttibili e indivisibili, chiamate atomi.
2. Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono identici tra loro, avendo dunque, dimensioni, massa e proprietà chimiche identiche.
3. Gli atomi di un elemento non possono essere trasformati in atomi di altri elementi.
4. Gli atomi di un elemento si combinano, quando formano un composto, sempre e solo con numeri interi di atomi di altri elementi.
5. Gli atomi si trasferiscono sempre interamente passando da un composto ad un altro.

Come puoi vedere, la teoria atomica, non solo introduce il concetto di atomo, ma riunisce al suo interno anche tutte le conclusioni che si erano ottenute dalle leggi ponderali. I 5 punti, essenzialmente, sono corretti e validi ancora oggi, anche se vanno precisate alcune inesattezze, che sono emerse man mano che, con lo sviluppo di nuove tecnologie, divenne possibile studiare sempre più nel dettaglio la struttura della materia.

- Innanzitutto gli atomi sono assolutamente divisibili! Anzi, moltissimi atomi, come gli ioni metallici disciolti in acqua (ti basta leggere l’etichetta di una qualunque acqua minerale), passano molto più tempo nelle loro forme prive di uno o più elettroni di valenza (→ Parte C), senza però diventare assolutamente elementi diversi. In ogni caso, considerando sia gli atomi che gli ioni, possiamo considerare essenzialmente valido il primo punto della Teoria di Dalton: insieme essi rappresentano davvero la parte definita più piccola della materia coinvolta nei processi di rilevanza chimica e rappresentano il punto di partenza per la loro trattazione.
- Adesso sappiamo anche che, oltre alle particelle subatomiche, esistono anche le particelle sub-nucleari. Tutti gli atomi di un elemento (→ Unità 3), hanno lo stesso numero di protoni, ma, oltre al già citato caso degli ioni, nei quali varia il numero degli elettroni, possono avere anche un numero variabile di neutroni, e, di conseguenza, possono avere masse sostanzialmente diverse. Il loro comportamento chimico è comunque identico per tutti gli atomi di un elemento.

ATTENZIONE:

In precedenza abbiamo accennato alle **reazioni nucleari**. Queste, in quanto reazioni che ‘rompono’ l’architettura atomica, non rispettano gran parte dei punti proposti nella teoria atomica. In effetti, però, queste sono le uniche reazioni che riguardano il nucleo degli atomi e non gli atomi interi ed i propri elettroni di valenza. Di conseguenza, si è deciso di non considerarle parte della chimica ‘classica’ che, invece, rispetta *in toto* (con le correzioni sopra riportate) la teoria atomica.

Questa approssimazione, che può sembrare piuttosto artificiale, in realtà è perfettamente legittima: nei prossimi capitoli non riporteremo neanche un esempio di reazione nucleare. Come si accennerà nella Parte C, Unità 1, in natura vi sono molti isotopi (atomi di un elemento caratterizzati da numero di neutroni diverso) radioattivi, ma le loro proprietà chimiche sono indipendenti

da questo fenomeno: un elemento come l'uranio, infatti, può essere trattato come un qualunque elemento chimico, ma, oltre a questo, dovrò considerare separatamente anche il suo comportamento radioattivo, oggetto specifico di studio della **chimica nucleare**.

Se vuoi saperne di più ti consigliamo un ripasso della **radioattività**, che qui non riporteremo in dettaglio maggiore.

Esercizi Unità 2

1. Si esegue una reazione chimica in una beuta di vetro, mescolando i reagenti. Durante la reazione la beuta si scalda. È corretto affermare che:

- A. la reazione è endotermica, in quanto il calore passa dall'ambiente di reazione verso l'ambiente esterno.
- B. la reazione è esotermica, in quanto il calore passa dall'ambiente esterno verso l'ambiente di reazione.
- C. la reazione è esotermica, in quanto il calore passa dall'ambiente di reazione verso l'ambiente esterno.
- D. Non si può dire niente sulla direzione.

2. La respirazione cellulare consiste, in prima approssimazione, in una reazione tra glucosio ($C_6H_{12}O_6$) e ossigeno molecolare (O_2), che producono acqua, anidride carbonica (CO_2) ed energia, utilizzata dagli esseri viventi. Se faccio reagire completamente 180 g di glucosio, con 192 g di ossigeno molecolare, si ottengono 264 g di anidride carbonica e quanti grammi di acqua?

- A. 372 g
- B. 636 g
- C. 0 g
- D. 108 g

3. Calcio (Ca) e bromo (Br) reagiscono insieme per dare bromuro di calcio ($CaBr_2$). Analizzando un campione di bromuro di calcio si misura una massa di calcio di 18 g e una massa di bromo di 72 g. Qual è il rapporto di combinazione delle masse di calcio e bromo nel bromuro di calcio? Qual è la massa totale del campione di bromuro di calcio?

- A. 4; 90 g
- B. 0,25; 90 g
- C. 0,25; 54 g
- D. 4; 54 g

4. Consideriamo la reazione di formazione di bromuro di calcio (CaBr_2) da calcio e bromo. Il rapporto delle masse di calcio e bromo nel sale è $m_{\text{Ca}}/m_{\text{Br}} = 0.25$. Se si fanno reagire 40 g di calcio con 100 g di Br, quale sarà il reagente in eccesso. Quanto sarà la quantità di reagente che non reagisce?

- A. Il reagente in eccesso è il calcio; $m_{\text{ECCESO}} = 15$ g
- B. Il reagente in eccesso è il calcio; $m_{\text{ECCESO}} = 20$ g
- C. Il reagente in eccesso è il bromo; $m_{\text{ECCESO}} = 20$ g
- D. Non c'è reagente in eccesso.

5. Secondo la teoria atomica di Dalton gli atomi:

- A. si combinano tra loro, cambiando completamente le proprietà chimiche.
- B. non si combinano mai tra loro.
- C. si combinano tra loro, mantenendo le proprie proprietà chimiche elementari.
- D. si combinano tra loro, separandosi nelle proprie componenti subatomiche.

Unità 3

La massa relativa, la massa molare e i bilanciamenti

1. La massa relativa

Come abbiamo appena visto, le nuove strumentazioni della fine del XVIII e inizio XIX secolo, permisero a Lavoisier, Proust e Dalton di formulare le leggi ponderali, che si basavano su misurazioni molto più precise ed esatte delle masse dei composti e degli elementi che li formavano. Questi ultimi, vennero per la prima volta definiti dalla contemporanea Teoria Atomica di Dalton e, di conseguenza, si avviò uno studio sistematico delle proprietà degli elementi.

Prima di procedere oltre, è molto importante precisare che, nonostante spesso si utilizzino quasi come sinonimi, il peso (p) e la massa (m) sono grandezze diverse:

- la massa (m) è una grandezza fondamentale del Sistema Internazionale (SI) e si misura in kg. Il suo valore resta lo stesso in tutto l'Universo.
- Il peso (p), in accordo alla II Legge di Newton, invece, dipende direttamente dalla forza di gravità esercitata sul corpo e si misura in newton (N). Il suo valore, dunque, dipende dal luogo in cui ci si trova. Per esempio, sulla Terra avremo:

$$p = mg \text{ (dove } g \text{ è l'accelerazione di gravità: } 9,8 \text{ m/s}^2\text{)}$$

Riprendiamo adesso il nostro percorso. Uno dei problemi più importanti emersi per i primi chimici era riuscire a pesare gli elementi, cioè definirne la massa. In realtà il problema era tutt'altro che di semplice soluzione: oggi sappiamo che un atomo di idrogeno ^1H ha la massa di un unico protone, pari a $1,66054 \times 10^{-27}$ kg! Una massa così piccola fu impossibile da misurare addirittura fino all'inizio del XX secolo!

I chimici del XIX, comunque, sfruttarono tutta una serie di soluzioni alternative che permisero di 'aggirare' brillantemente il problema. Il primo concetto che venne introdotto da Dalton stesso era quello di **massa relativa**: se si prendono la stessa quantità di particelle di due elementi, poste nelle stesse condizioni fisiche, è evidente che la differenza di peso tra le loro masse dipenderà solamente dalla differenza di massa delle singole particelle che le compongono. Se a questo punto considero le stesse quantità (cioè lo stesso numero di particelle) di due elementi, potrò **referire la massa di una, rispetto a quella dell'altra**.

Per esempio, se A misura 5 kg e B misura 10 kg, allora posso dire che $B = 2a$ (dove a è una nuova unità di misura pari a 5 kg di A). La massa di B, dunque, sarà espressa come massa relativa ad A.

In tutte le misure fatte da Dalton stesso e da due importanti chimici negli anni immediatamente successivi, come Gay-Lussac e Avogadro, si osservò che l'**idrogeno** era sempre l'elemento che aveva la massa inferiori agli altri e, pertanto, si decise di riferire tutte le **masse relative degli atomi** (peso atomico) a quest'ultimo, definito come $m_{\text{H}} = 1 \text{ u}$.

Per esempio, la massa dell'ossigeno venne misurata come: $m_{\text{O}} = 16 \text{ u}$

L'unità di misura del peso atomico, valida ancora oggi, è definita anche come u (unità di massa atomica) o Da (Dalton). Il suo valore è stato leggermente corretto, ed oggi è definita come la dodicesima parte dell'atomo di ^{12}C (per la spiegazione della terminologia utilizzata in questa definizione si rimanda anche al concetto di **isotopo**, → Parte C, Unità 1).

Secondo la nuova definizione si ha: $m_{\text{H}} = 1,00794 \text{ u}$.

APPROFONDIMENTO

Come era possibile, per Dalton, Gay-Lussac e gli altri chimici di inizio '800 ottenere campioni in cui riuscivano a selezionare lo stesso numero di particelle? Ci riuscirono sfruttando le proprietà dei **gas perfetti**: ogni gas comune, detto reale, può essere approssimato ad un gas perfetto se si trova sufficientemente lontano dalla temperatura di liquefazione e non troppo concentrato. In queste condizioni, infatti, può essere considerato come formato solo da particelle puntiformi (prive di volume) in continua agitazione termica, che, scontrandosi, danno sempre urti elastici.

Nelle condizioni di gas perfetto, evidentemente, qualunque gas risulta assolutamente indistinguibile da tutti gli altri per tutte le proprietà fisiche, ad esclusione della massa totale: infatti, a parità di volume, pressione e temperatura, due gas perfetti saranno formati esattamente dallo stesso numero di particelle, ognuna con una propria massa (e densità) specifica.

Gay-Lussac fu il primo a descrivere questo comportamento, mentre Avogadro elaborò l'importante conclusione che le particelle non erano altro che molecole, monoatomiche (per esempio per un gas come elio, He) o poliatomiche, come O_2 , Cl_2 o CO_2 e che, dunque, le proprietà dei gas perfetti dipendevano dal numero di molecole e non dal numero degli atomi.

2. La massa molare

Abbiamo appena visto come, con l'introduzione della massa relativa, fu possibile definire una lista di pesi atomici (e ottenere i pesi molecolari corrispondenti) relativi alla massa di idrogeno, per tutti gli elementi noti. Ma come possiamo trasformare questi pesi relativi in una massa utile per fare operazioni chimiche comuni come svolgere una reazione in laboratorio o preparare un farmaco? Avrò evidentemente bisogno di considerare ordini di grandezza molto più grandi del peso degli atomi, pur tenendo sempre in considerazione la natura atomica della materia.

I primi chimici trovarono una soluzione semplice ed elegante al problema. Pensiamoci un attimo: quale potrebbe essere la soluzione migliore? Potrei semplicemente trasformare le masse atomiche relative in masse di sostanze in grammi? Effettivamente se questo fosse possibile sarebbe semplicissimo convertire direttamente le due grandezze e avrei una grande facilità nei calcoli e nella vita 'chimica' di ogni giorno. Ebbene... questa è proprio l'idea che ebbero! Venne dunque definita una nuova grandezza, partendo proprio dalla definizione di massa atomica relativa: la **mole (mol)**.

Una mole di una sostanza (1 mol) è la quantità di sostanza (indicata con n) che corrisponde alla massa atomica o molecolare relativa della sostanza, espressa in grammi (g).

Consideriamo le masse atomiche relative di tre elementi, idrogeno, ossigeno ed oro. I loro valori, che possono essere osservati in ogni tavola periodica sono:

$$m_{\text{H}} = 1,008 \text{ u}$$

$$m_{\text{O}} = 16 \text{ u}$$

$$m_{\text{Au}} = 197 \text{ u}$$

Abbiamo detto che la definizione di mole è facilissima da utilizzare, infatti, per gli stessi tre elementi, 1 mole ($n = 1 \text{ mol}$) di atomi, peserà esattamente:

$$m_{\text{H}} = 1,008 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}} = 16 \text{ g}$$

$$m_{\text{Au}} = 197 \text{ g}$$

Quanto peseranno invece due moli ($n = 2 \text{ mol}$) degli elementi? Puoi intuire che sarà semplicemente il doppio del peso indicato. Tre moli, invece, corrisponderanno al triplo e, così via. A partire da questo ragionamento possiamo dunque definire la **massa molare (MM)**, atomica o molecolare, che corrisponderà **alla massa atomica o molecolare relativa della specie considerata, espressa in grammi su moli (g/mol)**. E, dunque, le tre masse molari del nostro esempio saranno:

$$MM_{\text{H}} = 1,008 \text{ g/mol}$$

$$MM_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$$

$$MM_{\text{Au}} = 197 \text{ g/mol}$$

Scrivere la massa molare in g/mol significa che, se prendo un numero di moli (n), basta moltiplicare la MM per n ed ottenere il peso corrispondente. Viceversa, per qualunque peso di una molecola o di un atomo, sapendo la MM sarà possibile ricavare il numero di moli (n) corrispondente. Vale, infatti la relazione:

$$m = n \cdot MM$$

Ricapitoliamo:

Elemento	Massa atomica relativa	Massa atomica molare (MM)	Massa di 1 mole ($n = 1$)	Massa di 2 moli ($n = 2$)	Massa di 5 moli ($n = 5$)
Idrogeno (H)	1,008 u	1,008 g/mol	1,008 g	2,016 g	5,040 g
Ossigeno (O)	16 u	16 g/mol	16 g	32 g	80 g
Oro (Au)	197 u	197 g/mol	197 g	394 g	985 g

3. Il numero di Avogadro

Abbiamo risolto dunque il problema di passare da una grandezza atomica (anche se relativa), ad una grandezza macroscopica quantificabile che può essere sfruttata in tutte le attività chimiche quotidiane. Resta una domanda a cui ancora non abbiamo risposto: a cosa corrisponde una mole, se mi riferisco agli atomi?

La domanda è molto importante, in quanto, anche se posso lavorare solo con le moli di sostanza, non devo mai dimenticare che sto selezionando e facendo reagire degli atomi della sostanza considerata. Per rispondere a questa domanda non resta che considerare una diversa definizione di mole, basata proprio sul numero di unità elementari coinvolto (e considerata la 'vera' definizione di mole per il Sistema Internazionale): *una mole è la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle elementari uguale al numero di atomi presenti in 12 g di ^{12}C .*

Da questa definizione si capisce da subito una conclusione importantissima: **una mole**, che come abbiamo visto, pesa diversamente in base al tipo di atomo, è sempre formata dallo stesso numero di atomi.

Questo significa che la mole non è altro che un modo utile per numerare un insieme fisso di oggetti... niente di diverso da altri modi 'utili' che già conosci, come la dozzina (utile per le uova), la cinquina (utile per il lotto) o il paio (che indica tutti gli oggetti venduti a coppie). Nel nostro caso, sebbene sia possibile contare una mole di qualunque oggetto (ad esempio una mole di chiodi), l'insieme sarà utile proprio per numerare atomi e alle molecole.

Ne consegue che una mole di una sostanza sarà comparabile con una mole di tutte le altre, proprio perché il numero di entità chimiche sarà lo stesso, ma il peso sarà invece specifico dell'elemento o del composto considerato.

Se ti torna quanto detto, però, allora basta sapere la massa di un atomo di ^{12}C , per ottenere il numero di atomi corrispondenti ad una mole di sostanza. Questa massa è $1,661 \cdot 10^{-24}$ g e, se applico questo valore alla definizione di mole, ottengo:

$$(12 \text{ g/mol}) / (12 \cdot 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g}) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Questo è il numero di atomi che si trova in una mole di una sostanza ed è detto **numero di Avogadro** (N_A). Si ha, quindi:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomi (o molecole)/mol}$$

Tale numero sarà il doppio, il triplo e così via, se considero un numero di moli doppio, triplo ecc.

APPROFONDIMENTO

Perché proprio questa definizione (il numero di atomi di 12 g di ^{12}C) per la mole? Ancora non abbiamo precisato alcuni importanti dettagli sulla struttura atomica (\rightarrow Parte C), ma, evidentemente, questa definizione permette di mantenere dei valori relativi simili a quelli definiti per l'elemento più leggero ^1H , con il vantaggio indubbio di poter pesare un solido largamente diffuso per stabilire il numero di Avogadro (N_A) con la massima precisione possibile.

4. I bilanciamenti

Bilanciare una reazione chimica è un'operazione fondamentale per il chimico, tanto quanto saper utilizzare correttamente le moli. Infatti per capire le quantità di atomi in gioco in una reazione, dovrò sapere *quanti* atomi per ogni specie reagiscono tra loro.

Prendiamo una semplice reazione:

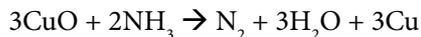


Il principio di base che deve essere sempre considerato in un bilanciamento è la legge di conservazione della massa di Lavoisier: il numero di atomi dei reagenti (per specie), deve essere lo stesso sia nei reagenti che nei prodotti.

Possiamo quindi moltiplicare i reagenti e i prodotti per opportuni coefficienti, in modo da ottenere questa uguaglianza, eventualmente utilizzando il minimo comune multiplo per trovare il moltiplicatore corretto. In generale si inizia dal bilanciamento di metalli e non metalli diversi da

H e O e, una volta completati, si passa al bilanciamento di H e O modulando se necessario anche il numero di molecole di H₂O se stiamo lavorando in ambiente acquoso.

In questo caso, per esempio, la reazione bilanciata sarà:



Dove, appunto, tutti gli atomi delle specie presenti sono adesso uguali nei reagenti e prodotti.

ATTENZIONE:

- Ricordati che puoi solo cambiare il coefficiente stechiometrico, mai il composto che stai bilanciando (altrimenti cambieresti anche la reazione chimica).
- Ricordati che in specie come Na₂SO₄, che contiene il gruppo SO₄²⁻, quest'ultimo va bilanciato come un unico gruppo indivisibile e, dunque, va moltiplicato opportunamente in blocco nell'intera molecola.
- Un buon trucco per fare un bilanciamento è lasciarsi gli atomi di ossigeno e di idrogeno per ultimi, visto che spesso questi sono presenti in numero maggiore di tutti gli altri.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Studia la **legge di combinazione dei volumi**, formulata da Gay-Lussac (1808), che venne formulata dall'osservazione della variazione dei volumi dei gas durante le reazioni chimiche: Gay-Lussac comprese che tali variazioni erano sempre esprimibili tramite rapporti numerici formati da numeri interi e piccoli (si sarebbe dimostrato successivamente che questi rapporti erano i rapporti stechiometrici, → Parte C, Unità 1).
- Analizza il **principio di Avogadro** (1811), che, partendo dalla legge di Gay-Lussac, aggiungeva l'importante conclusione che potevano essere, a seconda del tipo di specie chimica, sia gli atomi che le molecole ad essere presenti in numero uguale, considerando un volume uguale. Le sue conclusioni, oggi comunemente accettate, furono inizialmente osteggiate (non si pensava esistessero gas poliatomici elementari, come O₂). Solo dal 1860 il suo principio venne universalmente riconosciuto.

Esercizi Unità 3

1. Considera un composto formato da rame e zolfo. Se lo zolfo rappresenta il 20,15% della massa del composto e sai che la massa molecolare relativa è 159,17 u, qual è la formula del composto?

- A. CuS
- B. Cu₂S
- C. CuS₂
- D. Non si può sapere.

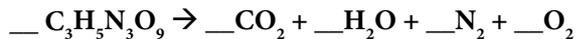
2. Un sale ha formula AgNO₃. Se ne pesi 87 g, a quante moli corrisponderà?

- A. 0,51 mol
- B. 1 mol
- C. 3 mol
- D. 169 mol

3. Quante molecole di H_2O sono presenti in 1 kg di acqua distillata?

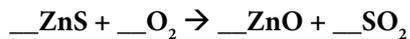
- A. $6,022 \cdot 10^{23}$
- B. $5,7 \cdot 10^{23}$
- C. $1 \cdot 10^{25}$
- D. $3,35 \cdot 10^{25}$

4. La nitroglicerina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) è un esplosivo molto pericoloso, in quanto estremamente instabile. Può bastare anche solo un urto per innescare la sua decomposizione esplosiva. Descrivi i coefficienti stechiometrici della reazione di decomposizione:



- A. 3, 9, 9, 1, 1
- B. 1, 3, 5, 3, 1
- C. 2, 3, 5, 3, 1
- D. 4, 12, 10, 6, 1

5. Descrivi i coefficienti stechiometrici corretti della seguente reazione bilanciata:



- A. 2, 2, 2, 2
- B. 3, 2, 3, 3
- C. 2, 3, 2, 2
- D. 1, 1, 2, 2

Parte C – Dai modelli atomici al sistema periodico

Nella Parte B abbiamo visto come la chimica, partendo dalla sua antenata pseudoscientifica (l'alchimia), divenne una scienza vera e propria, grazie alla definizione delle leggi ponderali, che permisero di definire il concetto di atomo e di comprendere le proprietà principali degli atomi e come distinguerli gli uni dagli altri. In questo capitolo definiremo ancora meglio le proprietà degli atomi, stabilendone la natura fisica e definendone le interazioni nei vari tipi di legame. Questi studi, che rappresentano un vero e proprio 'salto nella storia della scienza' dalla prima metà del XIX secolo, fino agli anni '30 del Novecento, seguiranno ancora una volta il ragionamento deduttivo che portò i migliori chimici e fisici di quegli anni a comprendere la natura quantistica della materia. Ma andiamo con ordine. Proviamo a partire da una semplice domanda: come è fatto un atomo?

COSA DOVRESTI GIÀ SAPERE

La teoria atomica di Dalton

Il concetto di mole e la massa molare

Unità 1

Le particelle subatomiche e i modelli atomici classici

1. La natura elettrica della materia

Alcuni fenomeni elettrici erano noti fin dall'antichità: i fulmini hanno sempre ispirato e spaventato gli uomini, mentre da molti secoli sono noti alcuni effetti elettrici che siamo abituati a sperimentare nella vita di tutti i giorni: ad esempio alcuni materiali, una volta strofinati (per esempio con un panno di lana), acquisiscono la capacità di attirare corpi leggeri.

A lungo queste proprietà erano state considerate una 'magia' divertente, ma dallo scarso interesse scientifico, anche a causa degli scarsi mezzi tecnologici che non ne permettevano uno studio approfondito.

Il primo scienziato a svolgere dei pionieristici studi sull'elettricità fu Benjamin Franklin. Di importanza enorme, però, furono gli studi sistematici del francese Charles-Augustin de Coulomb, svolti nella seconda metà del XVIII secolo, che gli permisero di descrivere i principi dei **fenomeni elettrici**:

- tutti i materiali, in condizioni particolari, possono essere 'elettrizzati', cioè, a seguito di un'induzione esterna (per esempio lo strofinio di un panno di lana), è possibile farvi comparire delle cariche elettriche, veri e propri 'punti elettrici';
- le cariche elettriche possibili sono di due tipi: positiva (+) e negativa (-);
- le cariche dello stesso segno si respingono, mentre le cariche di segno opposto si attraggono. Il comportamento delle cariche è definito dalla **legge di Coulomb**, che qui non trattiamo;
- i corpi generalmente sono neutri, cioè non presentano una carica netta; tuttavia, spesso questo non si significa che non vi siano affatto cariche elettriche, ma che, piuttosto, possiedono un numero identico di cariche positive e negative;
- materiali diversi in condizioni specifiche, possono trasferire le cariche elettriche: per esempio quando sentiamo una scossa toccando un carrello della spesa, rilasciamo la nostra carica elettrica direttamente al terreno.

La teoria atomica di Dalton non diceva niente sulle proprietà elettriche degli atomi, ma, dichiarando la loro indivisibilità, sottintendeva che non potessero essere formati da cariche elettriche. In realtà ben presto ci si convinse del contrario. A tal proposito determinante fu la scoperta fatta da un italiano, **Alessandro Volta**, che, nel 1799 presentò la **prima pila elettrica**: per la prima volta si era in grado di produrre elettricità a piacere e in situazioni controllate che ne permettessero un utilizzo scientifico e metodico.

Una delle prime applicazioni della pila di Volta fu l'elettrolisi dei composti chimici, cioè la loro scomposizione negli atomi dei quali erano formati. Questa tecnica diede un impulso notevole

allo studio della chimica, ma allo stesso tempo, permise di comprendere per la prima volta che le **cariche elettriche potevano generarsi solo dalla materia stessa** (nel nostro caso dal consumo dei materiali di cui era composta la pila, che rilasciavano le cariche necessarie a far avvenire l'elettrolisi). Ma quale era il ruolo delle cariche nella materia?

2. La scoperta di elettroni e protoni e il modello di Thomson

L'indagine per scoprire il ruolo delle cariche nella materia richiese quasi 50 anni di intense ricerche, tra la fine del XIX e l'inizio del XX secolo e comportò scoperte ritenute precedentemente impossibili: le conclusioni dimostrarono inequivocabilmente che non solo l'atomo non era indivisibile, ma che aveva al suo interno ben due particelle cariche, identiche nel valore, ma opposte di segno: i **protoni**, con carica positiva e gli **elettroni**, con carica negativa. Successivamente si sarebbe scoperta anche una terza particella: il **neutrone**, con carica neutra.

Ogni scoperta dette luogo alla formulazione di nuovi modelli atomici, che a loro volta comportarono nuove inattese sfide per gli scienziati che ogni volta, dovevano risolverne i punti poco chiari o che non tornavano. Una vera e propria corsa della scienza che si era avviata con lo studio delle cariche elettriche.

Ma andiamo con ordine e vediamo come il fisico inglese **Joseph John Thomson** giunse a formulare, nel 1904, il **primo modello atomico** che descriveva l'atomo come formato da protoni e elettroni, che erano stati scoperti negli anni precedenti (i neutroni sarebbero stati scoperti solo successivamente).

2.1 La scoperta dell'elettrone

Verso la fine dell'800 venne inventato il **tubo di Crookes**, una nuova scoperta che si dimostrò fondamentale per lo studio dell'atomo. Senza entrare nel dettaglio del funzionamento del tubo, qui basta ricordare che il dispositivo era costituito da un tubo in vetro, riempito di gas a scelta, che veniva **ionizzato** (diviso, cioè, in particelle cariche) grazie all'utilizzo di una scarica elettrica.

Una curiosità: il tubo di Crookes è stato la base, alcuni anni dopo, per l'invenzione del tubo catodico, che è stato utilizzato in tutti i monitor e tv per oltre 50 anni, fino agli anni 2000.

Thomson osservò la ionizzazione di diversi gas nei suoi esperimenti e poté arrivare alle seguenti conclusioni, di enorme importanza:

- indipendentemente dal tipo di gas, si ottenevano sempre delle particelle cariche;
- osservando specificamente quelle con carica negativa (che migravano sempre verso il polo positivo del tubo) si verificò che erano dotate di massa (se schermate non erano infatti in grado di oltrepassare la schermatura);
- queste particelle avevano tutte lo stesso rapporto e/m (carica/massa) e, pertanto, erano una componente comune a tutta la materia, che era contenuto in tutti gli atomi: l'elettrone (e^-).

Successivamente un fisico statunitense, Robert Millikan, fu in grado di misurare la **carica dell'elettrone**: $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Era la carica più piccola che fosse mai stata misurata e, di conseguenza, le venne dato anche il nome di **carica elettrica elementare (e)**. Per questo, ancora oggi l'elettrone viene abbreviato come e^- . Una volta determinata la carica dell'elettrone, partendo dai dati e/m , misurati precedentemente da Thomson, si riuscì anche a determinare la **massa dell'elettrone**: $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg.

2.2 La scoperta del protone

A questo punto le ricerche si concentrarono sulla particella positiva che doveva per forza essere presente nei gas ionizzati: era chiaro, infatti, che gli atomi prima della scarica erano certamente neutri e l'unica spiegazione al rilascio di una carica negativa negli atomi, poteva essere solamente che vi fosse anche una carica positiva a bilanciarne gli effetti: il **protone (p^+)**.

Nuovi esperimenti vennero preparati per verificare l'esistenza di queste particelle:

- in un esperimento si modificò il tubo di Crookes, in modo da osservare se effettivamente al polo negativo del tubo si accumulassero delle cariche positive, in modo analogo a quanto visto sul polo positivo con gli elettroni. Con un esperimento dunque simile concettualmente, si verificò la presenza di particelle positive, dalle quali fu possibile ricavare un rapporto e/m (carica/massa) che restava sempre lo stesso, indipendentemente dall'elemento analizzato;
- ulteriori esperimenti, invece, ci si concentrarono sull'elemento più semplice conosciuto: l'idrogeno. Studiandone il comportamento in soluzione acquose, si scoprì che esso vi formava sempre delle cariche elettriche positive. Come vedremo in seguito, questo era davvero un protone, in quanto l'idrogeno è, appunto, formato solamente da un protone e un elettrone.

A partire dall'analisi dell'idrogeno in soluzione acquosa fu possibile misurare la carica della nuova particella positiva e si scoprì che, come ipotizzato, aveva la stessa carica, ma era di segno opposto all'elettrone: $+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Anche in questo caso, partendo dal valore e/m misurato, fu possibile ricavare il valore della **massa del protone: $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$** . Come puoi vedere da un semplice confronto, la massa del protone è pari a ben **1836 volte la massa dell'elettrone**.

2.3 Il modello atomico di Thomson (1904)

Gli esperimenti di Thomson avevano portato alla scoperta e alla determinazione di elettroni e protoni, entrambi con la stessa carica, ma opposta. Inevitabilmente, queste particelle dovevano essere contenute all'interno dell'atomo, che, nel suo stato naturale, era neutro.

Ripetuti gli esperimenti un numero sufficiente di volte, si poté confermare anche ciò che inizialmente sembrava essere un errore strumentale o concettuale: la massa del protone era nettamente più grande della massa dell'elettrone. Come poteva l'atomo essere composto da particelle così diverse?

Dopo numerosi studi Thomson giunse alla formulazione di un modello che potesse spiegare questo tipo di proprietà: era stato formulato il **primo modello atomico**, detto, appunto, di **Thomson** (fig. 1.1).

Secondo tale modello il volume dell'atomo era praticamente formato solamente da protoni, mentre i piccoli elettroni vi si disponevano all'interno a distanze uguali. Questo modello può essere facilmente descritto con l'esempio del panettone e

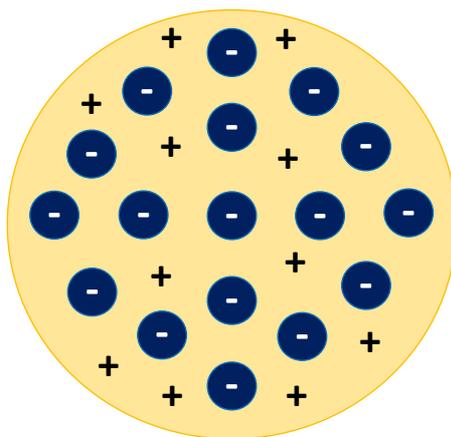


Fig. 1.1 – Modello Atomico di Thomson Il modello può essere visualizzato come un panettone, dove i protoni rappresentano l'impasto (in giallo nell'immagine) e gli elettroni, carichi negativamente, vi sono incastonati come le uvette (in blu nell'immagine).

dell'uvetta: il panettone è rappresentato dall'insieme dei protoni, mentre l'uvetta corrisponde per dimensione agli elettroni.

Questo modello, come vedremo, non ebbe successivamente riscontri reali negli esperimenti preparati per la sua verifica e, quindi, ad oggi **non ha alcun valore descrittivo dell'atomo**. Resta molto importante però a livello storico per il suo significato: dopo oltre un secolo si abbandonava definitivamente il concetto di atomo indivisibile di Dalton, dando ormai per scontato che protoni ed elettroni ne fossero le componenti interne, separabili a seguito dei trasferimenti di carica.

PUOI ANCHE RIPASSARE:

- la struttura dei tubi di Crookes e le definizioni dei *raggi catodici* e *anodici*;
- gli *esperimenti di Thomson* per la scoperta e la definizione di elettroni e protoni e, successivamente, per la formulazione del suo modello atomico.

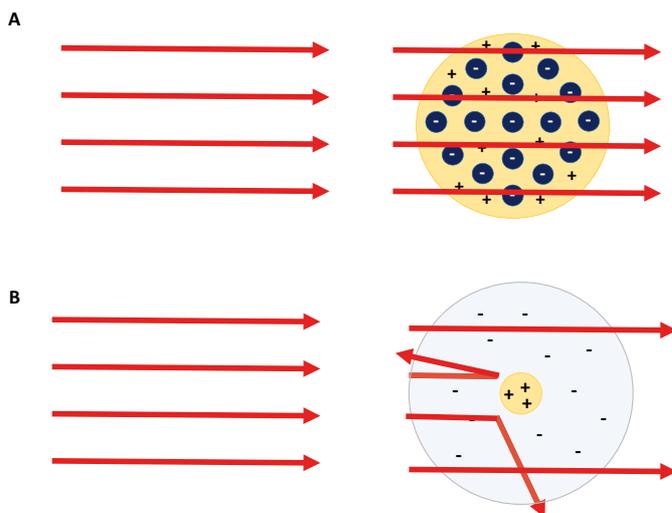
3. Il modello planetario di Rutherford

Il fisico neozelandese **Ernest Rutherford**, contemporaneo di Thomson, stava nel frattempo compiendo ricerche sulle *emissioni radioattive degli atomi*. Durante le sue ricerche aveva osservato come una delle emissioni più comuni degli atomi fosse l'emissione di **raggi α** , dotati di una **doppia carica positiva**.

Essendo a conoscenza del modello proposto da Thomson, che aveva bisogno di ulteriori verifiche per essere confermato, assieme ai suoi colleghi, preparò un ingegnoso esperimento: avrebbe utilizzato un generatore di raggi α per osservare se, come atteso, questi raggi, dotati di una carica positiva, passavano attraverso l'atomo di Thomson. Se questo fosse avvenuto, sarebbe stato così in grado di misurare anche le dimensioni dell'atomo in esame.

L'ipotesi di Rutherford è descritta nella figura 1.2A.

In realtà l'esperimento, ripetuto più e più volte, ottenne dei risultati totalmente inaspettati, mostrati nella figura 1.2B: una parte dei raggi α , indipendentemente dal tipo di atomo colpito, veniva



sempre deviata o completamente riflessa. L'unica spiegazione possibile era che vi fosse un 'nucleo' al centro dell'atomo (di diametro molto più piccolo, quindi, dell'atomo stesso) che racchiudesse al suo interno tutta la carica positiva.

APPROFONDIMENTO

Forse ti sarai chiesto come mai lo stesso raggio α , che possiede una doppia carica fondamentale positiva, è in grado di attraversare senza alcuna deviazione l'atomo di Thomson, ma non un nucleo come quello appena descritto.

La spiegazione è piuttosto complicata, ma, in breve, possiamo dire che tutto ciò è dovuto alla **differen-**

Fig. 1.2 – L'esperimento di Rutherford. In questa figura possiamo osservare l'ipotesi iniziale fatta da Rutherford, basata sul modello atomico formulato da Thomson (A) e i risultati ottenuti effettivamente dall'esperimento (B).

za del volume nel quale è distribuita la carica: nell'atomo di Thomson la carica elettrica positiva è distribuita uniformemente in tutto il volume dell'atomo e, di conseguenza, genera un **campo elettrico** troppo poco forte da poter deviare le particelle α . Questa situazione cambia nettamente nel caso di un nucleo 'denso' di cariche positive: nelle sue vicinanze il campo elettrico è molto più forte, abbastanza da far deflettere le particelle α e provocare l'effetto osservato da Rutherford nei suoi esperimenti.

La situazione osservata da Rutherford in questo celebre esperimento lo portò a formulare un nuovo modello atomico, detto **modello atomico di Rutherford**, noto anche come il **modello planetario atomico** (fig. 1.3):

- Tutti gli atomi possiedono un nucleo che contiene tutti i protoni e, dunque, l'intera carica positiva. Attorno al nucleo si trovano gli elettroni, di carica negativa, che formano con il primo un sistema planetario, ruotando, dunque, su orbite definite, fino a coprire l'intero spazio circondante il nucleo (NB: nella figura 3.3 il nucleo possiede anche i neutroni, anche se questi non erano noti al tempo di Rutherford e furono scoperti solo nel 1932, vedi più avanti).
- Il raggio atomico è $\approx 10^{-12}$ m, mentre il nucleo, proprio come il Sole nel nostro sistema solare, pur essendo molto più grande dei singoli elettroni, ha un raggio relativamente limitato rispetto al resto dell'atomo: il raggio nucleare, infatti, è $\approx 10^{-15}$ m e, di conseguenza, il nucleo occupa solo una percentuale inferiore all'1% del volume dell'atomo.
- Gli elettroni, come i pianeti del nostro sistema solare, sono molto più piccoli e leggeri dei protoni. Discostandoci leggermente dal paragone fatto fino ad ora, dobbiamo pensare che, con le loro orbite, gli elettroni riescono a coprire l'intero volume compreso nel raggio atomico, disperdendovi dunque la propria carica negativa. Nei fatti il 99% del volume dell'atomo è occupato dalla sfera carica negativamente degli elettroni.
- Non solo: l'enorme differenza di massa tra il nucleo, formato da più protoni, ed i singoli elettroni, fa sì che di fatto gli elettroni possano essere considerati di massa trascurabile: ne consegue che l'atomo, nel 99% di volume occupato dagli elettroni, può essere considerato essenzialmente vuoto.
- Perciò, partendo dallo stesso ragionamento, possiamo anche concludere che, poiché la massa degli elettroni risulta trascurabile rispetto a quella del nucleo, nei fatti la massa dell'atomo è concentrata completamente nel suo nucleo.

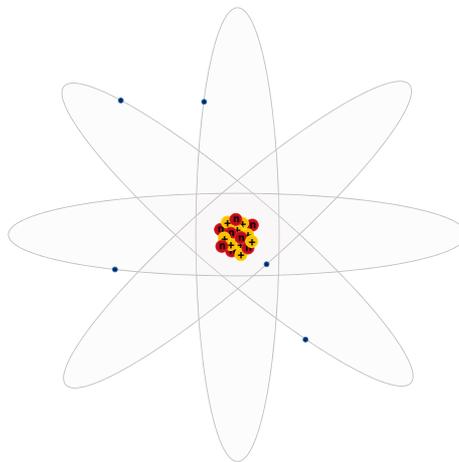


Fig. 1.3 – Modello atomico planetario di Rutherford: il nucleo, formato da protoni e neutroni occupa una parte minima del volume dell'intero atomo. Gli elettroni ruotano intorno al nucleo come pianeti, delimitando l'atomo stesso.

Nonostante i numerosi dati utilizzati per la sua formulazione, anche il modello atomico di Rutherford **non si dimostrò in grado di descrivere correttamente il moto delle particelle nell'atomo**. Un modello planetario come quello descritto, infatti, non può spiegare la stabilità che gli atomi possiedono: secondo la fisica classica, infatti, **gli elettroni**, in assenza di ulteriori contributi

esterni, non potrebbero mantenere la propria orbita, ma **dovrebbero collassare progressivamente sul nucleo**, emettendo energia (come un satellite che rientra nell'atmosfera quando termina il carburante che ne permette il mantenimento in orbita).

Questo, evidentemente, non avviene nella materia e rimase uno dei punti da chiarire, anche in seguito alla pubblicazione del suo modello atomico.

Il problema, in realtà, non era dovuto al metodo adottato, o ad errori sperimentali, ma era effettivamente molto più complesso: con lo studio dell'atomo, infatti, gli scienziati erano giunti ai confini di quella che viene definita la fisica classica. Le moderne tecnologie avevano permesso di studiare particelle così piccole che le proprietà macroscopiche della materia non potevano essere applicate per descriverne correttamente il comportamento. Solo tramite la nascita di una nuova fisica, detta **quantistica**, fu successivamente possibile superare questi problemi e, come vedremo, giungere ad una formulazione corretta di un modello atomico.

Va dato atto che il modello atomico di Rutherford rappresentò comunque un passo avanti fondamentale nello studio della struttura degli atomi: in esso, infatti, erano essenzialmente corrette le posizioni reciproche di elettroni e protoni, e, di conseguenza, anche le conclusioni sull'atomo 'essenzialmente vuoto' e la localizzazione quasi totale della massa nel nucleo si rivelarono corrette. Per questo ancora oggi possiamo utilizzare questo modello per descrivere concetti importantissimi in chimica e fisica, come gli ioni, gli isotopi e la radioattività.

4. Il ruolo dei neutroni e la descrizione dell'atomo

Successivamente alla formulazione del modello planetario di Rutherford (che, ricordiamo, non prevedeva la presenza di neutroni), le analisi sempre più accurate dei vari nuclei atomici mostrarono alcuni dati apparentemente in contraddizione rispetto al modello:

- i nuclei pesavano molto di più di quanto si sarebbe potuto stimare dal rapporto e/m , basandosi solo sulla carica positiva totale data dai singoli protoni. Di solito pesavano almeno il doppio di quanto previsto;
- nonostante tutti gli atomi di un elemento mostrassero sempre la stessa carica positiva nel nucleo (e, dunque, un numero fisso di protoni), le osservazioni dimostrarono che i loro nuclei avevano spesso pesi variabili.

I dati sembravano suggerire un'unica soluzione possibile: ci doveva essere un'altra particella nucleare che non aveva alcuna carica elettrica, ma che aveva massa simile a quella del protone. Tali particelle dovevano inoltre essere presenti praticamente sempre in rapporti almeno uguali a 1:1 con i protoni, ma, apparentemente, gli atomi di uno stesso elemento erano in grado di possederne un numero leggermente variabile.

Completato questo identikit della particella ignota, i fisici cominciarono a 'darle le caccia'. Alla fine solo nel 1932, il fisico inglese **James Chadwick** riuscì a confermare per la prima volta l'esistenza di questa seconda particella nucleare, che venne nominata **neutrone** (indicata come **n** o **n⁰**).

I dati della particella erano proprio quelli che erano stati previsti: i neutroni erano **privi di carica** e avevano **massa analoga ai protoni**, anche se appena superiore: $1,68 \cdot 10^{-27}$ kg.

Il modello atomico classico era adesso completo, come mostrato in figura 1.3 (ricorda che è solo indicativo delle posizioni reciproche delle particelle):

- il nucleo, che concentra la massa e la carica positiva dell'atomo in un piccolo volume, è formato da due particelle nucleari, dette nucleoni, dalla massa analoga: protoni e neutroni;

- gli elettroni, in numero identico ai protoni, ma con una massa trascurabile, coprono il rimanente volume dell'atomo, distribuendovi la propria carica negativa. L'atomo neutro, in questo modo, mantiene l'elettroneutralità.

Ricapitolando, i dati delle particelle subatomiche sono:

Particella nucleare	Massa	Carica elettrica
protone (p^+)	$1,67 \cdot 10^{-27}$ kg	$+1,602 \cdot 10^{-19}$ C
neutrone (n^0)	$1,68 \cdot 10^{-27}$ kg	0 C
elettrone (e^-)	$9,11 \cdot 10^{-31}$ kg	$-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

A questo punto dobbiamo ancora rispondere al secondo problema sperimentale descritto all'inizio del paragrafo: perché alcuni atomi hanno un numero di neutroni diversi?

Per spiegare questo aspetto, possiamo partire dal formalismo utilizzato in chimica per descrivere gli atomi, che ci tornerà utile per distinguere le differenze principali tra atomi dello stesso elemento.

Secondo il formalismo chimico, in un generico atomo X_x possiamo individuare quattro numeri caratterizzanti, posti ai quattro vertici intorno al proprio simbolo, ognuno con un suo proprio significato:



Vediamo i singoli termini, andando in ordine non sequenziale.

d) Numero di Rapporto Proporzionale

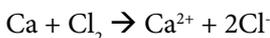
Questo è l'unico termine di cui abbiamo già parlato: indica quante volte il singolo atomo è presente in una molecola. Per esempio in Na_2SO_4 ho due atomi di sodio, uno di zolfo e quattro di ossigeno (O_4). Tale coefficiente varia a seconda della molecola di cui fa parte l'atomo.

b) Numero atomico (Z)

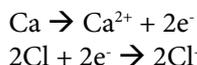
Il numero atomico (Z) corrisponde al **numero dei protoni**. Quest'ultimo, essendo **sempre fisso per ogni singolo elemento**, rappresenta un corrispettivo numerico del nome stesso dell'atomo: tutti gli atomi di idrogeno hanno sempre un protone e quindi secondo il formalismo descritto, sono tutti ${}_1\text{H}$; tutti gli atomi di carbonio hanno 6 protoni e quindi si ha ${}_6\text{C}$, tutti gli atomi di uranio hanno 92 protoni e quindi si ha ${}_{92}\text{U}$. Z, dunque, definisce in modo univoco le proprietà chimiche di elementi e relativi composti.

c) Carica elementare dell'atomo

Gli **elettroni** sono presenti in ogni atomo neutro in numero identico ai protoni. A differenza di questi ultimi, che sono fissi e definiscono l'atomo stesso, gli elettroni sono liberi di interagire con i corrispettivi elettroni degli altri atomi, formando **legami chimici** (\rightarrow Parte D). Nella formazione di alcuni legami, detti ionici, si può avere anche il loro **trasferimento da un atomo all'altro**. In questo caso, evidentemente, la carica netta dell'atomo non è più neutra, ma sarà positiva per l'atomo che ha perso degli elettroni e negativa per l'atomo che li ha acquisiti. Per esempio, una reazione di **ossidoriduzione** (\rightarrow Parte F, Unità 2) potrà essere descritta come:



Il formalismo adottato per descrivere gli ioni, come puoi vedere, è estremamente semplice: si riporta nella posizione in alto a destra rispetto al simbolo, la **differenza in cariche elementari** rispetto all'atomo neutro. Questa differenza, evidentemente, fa sì che si riportino solo numeri interi positivi o negativi (tanti quanti gli elettroni persi o acquisiti). La reazione descritta sopra, infatti, può essere anche definita da una coppia di semireazioni, che aggiungono anche gli elettroni in gioco:



In generale, tutti gli atomi, la cui carica elementare è diversa da 0 sono detti **ioni**. Ricorda che gli ioni sono sempre specie dello stesso elemento, ma con proprietà chimiche e fisiche (per esempio il volume) diverse dall'atomo neutro.

Gli ioni sono classificati anche in base alla loro carica: ioni che hanno una **carica negativa** sono detti **anioni**, mentre ioni che hanno una **carica positiva** sono detti **cationi**.

a) Numero di massa (A)

Il numero di massa (A) corrisponde al numero di nucleoni presenti in uno specifico atomo. Come abbiamo detto in precedenza, i nucleoni sono le particelle presenti nel nucleo, quindi il loro numero è dato dalla somma di protoni e neutroni:

$$A = \text{numero neutroni (N)} + \text{numero protoni (Z)} = N + Z$$

Riconsideriamo i dati da cui era partito Chadwick per la scoperta del neutrone: era ormai noto, infatti, che non tutti gli atomi di uno stesso elemento avessero lo stesso numero di neutroni. Alla luce della definizione del numero di massa, mentre tutti gli atomi di un elemento, come abbiamo detto, hanno sempre lo stesso Z, possono invece avere diversi A.

Prendiamo per esempio l'idrogeno. Sappiamo che tutti gli atomi di ${}_1\text{H}$ hanno un unico protone. Sono però noti atomi di ${}_1\text{H}$ con 3 diversi A: ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$.

Sapendo che $Z = 1$ in tutti e tre i casi (e infatti l'abbiamo ommesso nei tre nuclidi riportati), questo significa che il primo atomo non ha nessun neutrone ($N = 0 \rightarrow A = Z = 1$), mentre il secondo ha un neutrone ($N = 1 \rightarrow A = N + Z = 2$) ed il terzo due neutroni ($N = 1 \rightarrow A = N + Z = 2$).

In generale, dato un elemento (con Z fisso), ogni tipo di atomo con N (e A) diverso è detto **nuclide** o **isotopo** dell'elemento. Gli atomi di isotopi diversi, quindi, avranno tutti proprietà chimiche (definite da Z) pressoché identiche, ma una massa diversa. Nel nostro esempio, dato lo scarso numero totale di nucleoni degli isotopi dell'idrogeno la differenza sarà ancora più marcata: le masse di ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$, infatti, sono, rispettivamente, il doppio e il triplo di ${}^1\text{H}$.

APPROFONDIMENTO

Data l'importanza dell'idrogeno, i suoi isotopi sono gli unici fra tutti gli elementi che hanno un nome (ed un simbolo) specifico, come se fossero specie diverse. ${}^2\text{H}$ è detto **deuterio**, e si indica anche come ${}^2\text{D}$, mentre ${}^3\text{H}$ è detto **trizio**, è radioattivo, e si indica con ${}^3\text{T}$.

5. Gli isotopi e la stabilità dei nuclei

Le osservazioni iniziali sui nuclei dei vari isotopi avevano dimostrato che generalmente *il numero dei neutroni* è circa uguale al numero dei protoni. Infatti gli isotopi principali del carbonio

($Z = 6$) hanno tutti circa $A = 12$ (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C), mentre quelli del cloro ($Z = 17$) hanno tutti circa $A = 34$ (^{34}Cl , ^{35}Cl , ^{37}Cl). In realtà questo è vero solo per gli elementi con le masse atomiche più piccole: gli elementi più pesanti ($A > 30$), infatti, generalmente hanno un numero di neutroni progressivamente maggiore del semplice rapporto $N:Z = 1$. Per spiegare questo comportamento bisogna, innanzitutto, spiegare la funzione dei neutroni nei nuclei.

Come avrai sicuramente immaginato i neutroni sono necessari per dare stabilità ai nuclei atomici. Essi sono veri e propri ‘cuscinetti di separazione’ tra le cariche elettriche dei protoni e, grazie alla loro presenza, quest’ultimi risentono meno fortemente degli effetti repulsivi di tante cariche elettriche dello stesso segno ravvicinate. Senza i neutroni i nuclei non riuscirebbero a contenere la carica positiva in un volume così piccolo.

Nonostante ciò, se ricordi la legge di Coulomb, i neutroni non dovrebbero comunque essere sufficienti a tenere insieme i nuclei. Infatti, dalla semplice definizione della legge, in presenza di cariche dello stesso segno, quando la distanza diventa infinitamente piccola (come nei nuclei degli atomi), il campo elettrico repulsivo che agisce sulle cariche stesse diventa enormemente grande e le cariche potrebbero solo ed inevitabilmente separarsi. Cosa succede allora nel nucleo di un atomo?

La risposta a questa domanda è stata ottenuta solo grazie alla nascita di un nuovo campo della fisica: la **fisica atomica**. Questa branca della fisica si occupa proprio dello studio del comportamento delle particelle subatomiche per le quali la fisica classica, ancora una volta, non può essere applicata.

A seguito di alcune intuizioni, la fisica delle particelle ha permesso infatti di risolvere questo apparente mistero: alle distanze estremamente piccole, come quelle che dividono protoni e neutroni all’interno del nucleo, il campo elettrico è effettivamente enorme, ma subentra una ulteriore forza specifica, detta **forza nucleare forte** che, solo e solamente a queste distanze, supera di gran lunga la repulsione elettrostatica e tiene insieme i nuclei, stabilizzandoli.

Nella figura 1.4 è riportata una mappa degli isotopi.

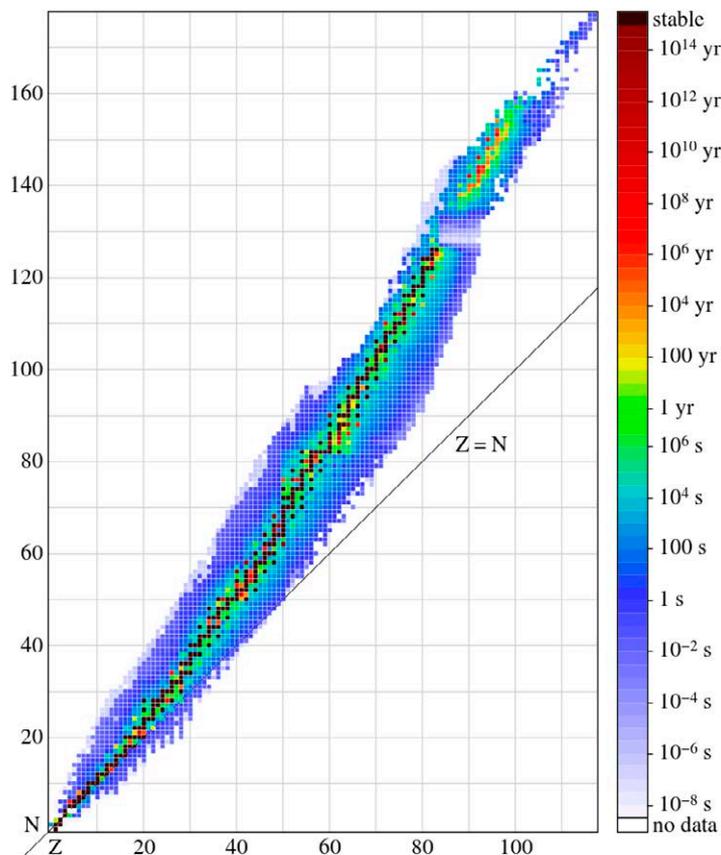


Fig. 1.4 – Tavola degli Isotopi e Tempi di Dimezzamento. Ogni pixel corrisponde ad un univoco valore di N e Z ($A = N+Z$). La legenda dei colori è relativa alla stabilità dell’isotopo. Colori rossi o scuri indicano gli isotopi che si trovano in natura (tempi di dimezzamento infiniti o miliardi di anni). Colori azzurri indicano isotopi ottenuti artificialmente in laboratorio.

Prima di descrivere la tavola degli isotopi dobbiamo introdurre alcuni termini fondamentali.

1. Tutti gli isotopi hanno un numero caratteristico di neutroni e protoni ed una certa **stabilità**, cioè la capacità di non subire alcuna trasformazione nelle proprie particelle nucleari.
2. La stabilità degli isotopi può essere pressoché infinita (rispetto ad ogni scala di tempo misurabile) e in quel caso si parla di **isotopi stabili**, oppure avere un tempo definito e, in quel caso si parla di **isotopi instabili**.
3. Tutti gli isotopi instabili, entro un certo tempo, estremamente variabile al variare dell'isotopo considerato (da miliardi di anni a millesimi di secondo) tenderanno a mutare la configurazione del nucleo, liberando energia e/o massa. Generalmente, anche se questo non avviene in ogni singola trasformazione nucleare, un isotopo instabile tenderà a perdere neutroni e protoni del proprio nucleo, trasformandosi quindi in un isotopo più leggero di un atomo con Z diverso (si parla di **reazioni nucleari**).
4. Tutti i processi di trasformazione del nucleo sono classificati come **decadimenti nucleari o radioattivi** (perché, appunto, emettono anche radiazioni ad alta energia, pericolose per la salute umana).
5. Un isotopo instabile tenderà dunque a subire un decadimento radioattivo, ma questo avverrà solo in modo del tutto indipendente e casuale rispetto agli altri isotopi vicini. Proprio per questo non si parla tanto di tempo di decadimento di tutti gli isotopi, ma, piuttosto, di **tempo di dimezzamento**.

Quest'ultimo indica, in modo caratteristico e univoco per ogni isotopo, qualunque sia la sua quantità di partenza, in quanto tempo il numero degli isotopi di quel tipo presenti in un campione si sia dimezzato. È dunque la misura migliore di stabilità che si possa utilizzare per gli isotopi radioattivi.

A questo punto, terminati i dovuti chiarimenti, possiamo comprendere meglio la Tavola degli isotopi riportata in figura 1.4:

- solo i pixel neri rappresentano gli isotopi stabili. Tutti quelli più chiari, invece, sono isotopi instabili. In generale gli isotopi stabili per elemento sono sempre molto limitati (sempre meno di 5);
- tutti gli atomi fino a $Z = 82$ (piombo), ad eccezione di ${}_{43}\text{Tc}$ (tecnezio) e di ${}_{61}\text{Pm}$ (promezio) hanno almeno un isotopo stabile. Tutti gli elementi con $Z > 82$ hanno solo isotopi instabili;
- gli elementi tra $Z = 83$ (bismuto) e $Z = 92$ (uranio), pur non possedendo alcun isotopo stabile, hanno tempi di decadimento più grandi dell'età della Terra (circa 4,5 miliardi di anni) e, dunque, possono essere trovati in natura;
- per $Z > 92$ si hanno solo elementi artificiali, cioè creati dall'uomo, che hanno instabilità sempre più forti, fino ad avere tempi di dimezzamento nettamente inferiori al secondo;
- La curva che mostra il numero di neutroni per i vari isotopi al crescere del numero atomico non è affatto una retta: superato $Z = 20$, gli isotopi stabili hanno sempre $N > Z$. Sono dunque necessari sempre più neutroni per stabilizzare i nuclei più pesanti e contenenti quindi molti protoni;
- se rimuovessimo gli isotopi con le instabilità più forti, più chiari, in realtà la Tavola sarebbe molto più ristretta. In effetti questa tabella ristretta può essere considerata la vera 'tavola degli isotopi dei chimici', visto che gli altri isotopi, tutti ottenuti artificialmente, non sono in realtà

utili nello studio della struttura e reattività della materia (quello di cui si occupa la chimica), ma hanno importanza solo per studi e ricerca di fisica delle particelle.

6. Massa atomica relativa e isotopi

Nella Parte B, Unità 3 abbiamo definito la massa atomica relativa e come questa sia in relazione con la massa atomica molare e permetta di 'fare calcoli' con gli atomi. Adesso che abbiamo definito le particelle che compongono l'atomo e visto le loro rispettive masse (cui corrispondono isotopi diversi per ogni atomo), possiamo spiegare come si ottiene il valore di massa atomica relativa che osserviamo nella tavola periodica.

Il calcolo è possibile partendo da un concetto molto importante: gli isotopi di un atomo, nel nostro pianeta, si trovano in rapporti quantitativi fissi, cioè, se si prende, ad esempio una quantità qualunque di ${}^6\text{C}$, i suoi isotopi all'interno del campione sono sempre presenti in rapporti reciproci fissi, detti **abbondanze isotopiche in natura**:

$${}^{12}\text{C} = 98,892\%$$

$${}^{13}\text{C} = 1,108\%$$

Probabilmente avrai sentito parlare anche di un isotopo radioattivo del carbonio, il ${}^{14}\text{C}$: questo è presente in tracce trascurabili nell'atmosfera e, conseguentemente, NCHE in tutti gli organismi viventi. È dunque utile per le importanti datazioni dei reperti di origine biologica, ma la sua quantità è così piccola da poterlo trascurare rispetto agli altri isotopi del carbonio.

Se i rapporti percentuali sono fissi, però, allora evidentemente qualunque massa che misuro dell'atomo sarà in realtà una **media pesata** della massa dei due isotopi, cioè una somma delle masse dei singoli isotopi pesata sulle loro abbondanze naturali. Il calcolo è estremamente semplice e, se considero il carbonio, si avrà:

$${}^{12}\text{C} = 12,00000 \text{ u, con abbondanza isotopica del } 98,892\%$$

$${}^{13}\text{C} = 13,00336 \text{ u, con abbondanza isotopica del } 1,108\%$$

$$\begin{aligned} m_{\text{C}} &= m_{12\text{C}} \cdot (\%_{12\text{C}} / 100) + m_{13\text{C}} \cdot (\%_{13\text{C}} / 100) = \\ m_{\text{C}} &= (12,00000 \text{ u} \cdot 0,98892) + (13,00336 \text{ u} \cdot 0,01108) = \\ m_{\text{C}} &= \mathbf{12,01112 \text{ u}} \end{aligned}$$

Prova a controllare: questo è proprio il valore che si trova sulla tavola periodica come A (massa atomica) del carbonio, infatti si parla di massa atomica relativa media. Prova a cercare le masse dei vari isotopi di alcuni elementi e, in base alle loro abbondanze isotopiche, a verificare che effettivamente tutte le masse atomiche relative, riportate sulla tavola periodica, possono essere calcolate con questo metodo.

APPROFONDIMENTO

Abbiamo detto che le abbondanze isotopiche sono riferite generalmente ai singoli pianeti. Questo perché i pianeti si formano sempre per raffreddamento di un agglomerato iniziale in cui i rapporti isotopici caratteristici degli elementi si distribuiscono su tutta la massa del pianeta in formazione. Si è visto che in altri corpi celesti (per esempio le comete), i rapporti isotopici possono essere diversi.

Esercizi Unità 1**1. Secondo il modello atomico di Thomson:**

- A. gli atomi sono formati da un nucleo di elettroni con i protoni distribuiti uniformemente nel volume esterno.
- B. il volume degli atomi è in pratica occupato solo dai protoni, mentre gli elettroni sono disposti a distanze fisse al suo interno.
- C. gli atomi sono formati da un nucleo di protoni con gli elettroni distribuiti uniformemente nel volume esterno.
- D. il volume degli atomi è in pratica occupato solo dagli elettroni, mentre i protoni sono disposti a distanze fisse al suo interno.

2. Secondo il modello atomico di Rutherford:

- E. gli atomi sono formati da un nucleo di elettroni con i protoni distribuiti uniformemente nel volume esterno.
- F. il volume degli atomi è in pratica occupato solo dai protoni, mentre gli elettroni sono disposti a distanze fisse al suo interno.
- G. gli atomi sono formati da un nucleo di protoni con gli elettroni distribuiti uniformemente nel volume esterno.
- H. il volume degli atomi è in pratica occupato solo dagli elettroni, mentre i protoni sono disposti a distanze fisse al suo interno.

3. Gli elettroni:

- A. sono particelle che possiedono una carica elementare negativa ed hanno massa molto più piccola di neutroni e protoni.
- B. sono particelle che possiedono una carica elementare negativa ed hanno massa molto più grande dei protoni.
- C. sono particelle che possiedono una carica elementare positiva ed hanno massa molto più grande di neutroni e protoni.
- D. sono particelle che possiedono una carica elementare negativa ed hanno massa analoga a neutroni e protoni.

4. Due isotopi di uno stesso elemento:

- A. hanno lo stesso numero di protoni, ma diverso numero di elettroni.
- B. hanno lo stesso numero di neutroni, ma diverso numero di elettroni.
- C. hanno lo stesso numero di elettroni, ma diverso numero di protoni.
- D. hanno lo stesso numero di protoni, ma diverso numero di neutroni.

5. I due isotopi dell'azoto, ^{14}N e ^{15}N , hanno, rispettivamente, le seguenti caratteristiche:

massa atomica relativa (u): 14,00307 e 15,00011

abbondanza naturale: 99,635% e 0,365%

Calcola la massa relativa dell'azoto:

- A. $m_{\text{N}} = 14,00671 \text{ u}$
- B. $m_{\text{N}} = 29,00318 \text{ u}$
- C. $m_{\text{N}} = 0,99704 \text{ u}$
- D. Non si può calcolare.

Unità 2

I modelli atomici quantistici e gli orbitali

1. Il dualismo onda-particella della radiazione elettromagnetica

Uno dei limiti della fisica classica era stato raggiunto, dunque, proprio nella definizione delle proprietà dell'atomo. E proprio a partire dalla ricerca di nuovi modelli più accurati si giunse ad un approccio così radicalmente diverso rispetto al passato, che portò ad una vera e propria rivoluzione della fisica, che si basò sull'introduzione dei concetti di **quantizzazione** e di **dualismo onda-particella**.

Come si arrivò a queste conclusioni? Determinanti furono gli studi sulla natura della luce, i cui risultati furono i primi a portare a conclusioni completamente inattese per la comunità scientifica.

Il fisico scozzese **James Clerk Maxwell** era stato il primo, verso la metà del XIX secolo, a descrivere accuratamente la luce come un **fenomeno ondulatorio**. Le sue conclusioni, infatti, erano state:

- la luce visibile è una particolare onda elettromagnetica;
- un'onda elettromagnetica è formata da due onde distinte, che viaggiano alla stessa velocità e nella stessa direzione: le onde elettriche e le onde magnetiche che sono però ortogonali l'una all'altra (cioè a 90°);
- il comportamento delle onde elettromagnetiche può essere descritto dalle **equazioni di Maxwell**;
- come tutte le onde, la relazione tra velocità (V), lunghezza d'onda (λ) e frequenza (ν , misurata in s⁻¹ o hertz, Hz) è: $V = \nu \lambda$;
- le onde elettromagnetiche possiedono un vasto intervallo di lunghezze d'onda che generalmente, nel suo insieme, viene descritto come spettro elettromagnetico (fig. 2.1);
- la luce visibile corrisponde all'unica porzione dello spettro elettromagnetico che l'occhio umano riesce a percepire.

Una volta accertata la natura ondulatoria della luce, si poteva postulare, seguendo i modelli di fisica classica, che questa si propagasse come tutte le onde attraverso un mezzo che, per lo spazio vuoto, venne definito come **etere**. Evidentemente l'etere non era ancora stato scoperto, ma i fisici della seconda metà dell'800 erano molto fiduciosi che con esperimenti opportuni sarebbe stato possibile verificarne l'esistenza.

Nel frattempo era stata misurata con buona precisione la **velocità della luce nel vuoto** in circa **300'000 km/s** (oggi sappiamo che sono esattamente 299'792'458 m/s). Per molti anni vennero svolti esperimenti per dimostrare gli effetti di perturbazioni controllate che, secondo la fisica classica, avrebbero dovuto modificare questo valore, in modo da poter confermare la presenza dell'etere.

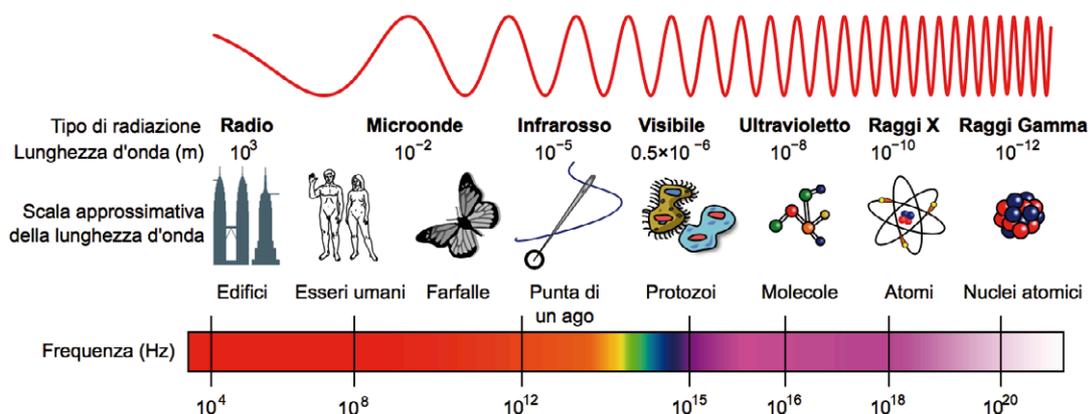


Fig. 2.1 – Spettro elettromagnetico. Si mostrano lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico, con riferimento ad oggetti delle stesse dimensioni. Per le varie lunghezze d'onda è riportata anche la frequenza.

Tuttavia, nonostante il pieno rispetto del metodo scientifico, per esempio, ripetendo gli stessi esperimenti in luoghi e con strumentazioni e persone diverse, il risultato non cambiò mai: non solo non si riuscirono mai a dimostrare queste variazioni, ma, piuttosto, tutti gli esperimenti dimostrarono che la velocità della luce nel vuoto, definita dai fisici semplicemente c ($c = 300'000$ km/s), era sempre costante, indipendentemente dalle condizioni sperimentali.

Fu **Albert Einstein** che per primo, nel 1905, tramite la pubblicazione della **teoria della relatività ristretta**, prese atto delle conclusioni ottenute da questi esperimenti e, tramite la definizione di due postulati, concluse una volta per tutte che **la luce possiede una velocità fissa nel vuoto** (c , appunto), indipendentemente da qualunque fosse il **sistema di riferimento**. Di conseguenza, Einstein abbandonò definitivamente anche il concetto di etere che, in effetti, non esisteva affatto: la luce, dunque, si propagava nel vuoto stesso.

Non è tutto! Non solo i fisici dell'epoca dovettero accettare che la luce potesse propagarsi come un'onda senza la necessità di alcun mezzo di propagazione, ma ben presto ci si rese conto che la sua natura stessa di onda non poteva spiegare alcuni comportamenti osservati sperimentalmente, come, ad esempio l'**effetto fotoelettrico**.

Si era infatti visto che, se si irraggiava una lastra metallica con energia ad una certa frequenza, gli atomi metallici rilasciavano degli elettroni in numero corrispondente all'energia giunta sulla lastra. Tuttavia questo succedeva solo se si superava una precisa frequenza di soglia della radiazione incidente, sotto la quale invece, indipendentemente dall'intensità (che corrisponde al quadrato dell'ampiezza dell'onda stessa), non si aveva alcuna emissione di elettroni. Come era possibile questo?

Einstein, in un'altra pubblicazione scientifica del 1905 (non a caso considerato il suo anno 'magico'), spiegò tale fenomeno applicando il concetto di **quantizzazione della radiazione elettromagnetica**:

- la radiazione elettromagnetica ha sia una natura ondulatoria, definita dalle onde elettromagnetiche, che una natura particellare (o quantistica), dove la particella fondamentale (il quanto) è detta fotone.
- I fotoni sono particelle di massa nulla che, letteralmente, sono quanti (pacchetti discreti) di energia. L'energia (E) di ogni fotone è definita dalla relazione di Planck-Einstein:

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

dove:

h = costante di Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J)

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica (Hz)

λ = lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica (m)

Il mistero dell'effetto fotoelettrico poteva ora essere risolto considerando la natura particellare della luce: gli atomi erano in grado di assorbire l'energia della radiazione elettromagnetica solamente in forma quantizzata, cioè sotto forma di singoli fotoni. Tuttavia, se i fotoni incidenti, indipendentemente dal loro numero in arrivo (l'intensità della radiazione incidente), avevano frequenza troppo piccola, nessun singolo fotone poteva fornire l'energia necessaria al rilascio degli elettroni e il fenomeno fotoelettrico, quindi, non poteva verificarsi. Viceversa, una volta superata la frequenza di soglia, non solo si avrebbe avuto l'emissione per ogni fotone incidente, ma un numero maggiore di fotoni, avrebbe come atteso portato ad un'emissione maggiore corrispondente di elettroni.

APPROFONDIMENTO

Il dualismo onda-particella che, come vedremo, non riguarda solo la luce, ma anche l'atomo, può sembrare un concetto al limite dell'anti-scientifico e molti scienziati contemporanei ad Einstein lo videro inizialmente proprio così. Probabilmente anche tu, durante la lettura del paragrafo, hai avuto questa sensazione. Non ti preoccupare: in un certo senso hai perfettamente ragione!

Il dualismo onda-particella, infatti, è uno dei concetti fondamentali della fisica quantistica e, come abbiamo detto, quest'ultima è nata per descrivere fenomeni che non era possibile descrivere secondo la fisica classica. Essendo quest'ultima l'unica forma di analisi della natura che siamo in grado di padroneggiare completamente, se cerchiamo di applicarne i principi anche in questi casi-limite, andiamo incontro ad una serie di paradossi che in realtà sono solo apparenti: stiamo infatti applicando leggi non pienamente appropriate ad un fenomeno che non potremo mai comprendere completamente (**principio di indeterminazione di Heisenberg**, → Paragrafo 4) e, pertanto, si deve per forza ricorrere ad analisi parziali, in cui si possono utilizzare le singole leggi di fisica classica, nel nostro caso quelle delle onde, o delle cariche elettriche, ma sempre e solamente nell'analisi di specifici aspetti del fenomeno. Questo 'compromesso' permette comunque di ottenere risultati significativi e non toglie niente alla qualità della descrizione finale ottenuta. Ovviamente è richiesto però uno sforzo ulteriore a chi si avvicina alla fisica quantistica: andare contro l'intuitività, ricordando che ogni aspetto apparentemente contraddittorio, può essere comunque spiegato in un'ottica più generale.

2. La quantizzazione dell'atomo: l'atomo di Bohr

L'effetto fotoelettrico aveva definito il concetto di assorbimento quantizzato dell'energia da parte degli atomi, ma non aveva ancora spiegato perché ciò avvenisse. In effetti questa non era l'unica proprietà degli atomi ancora poco chiara: negli anni precedenti lo studio dei gas aveva permesso di definire gli **spettri di assorbimento e di emissione**:

1. Se si fa passare una radiazione bianca attraverso un gas e, successivamente, si scompone la radiazione nelle sue componenti tramite un prisma, si noterà che vi sono alcune lunghezze d'onda che mancano e quindi risultano scure: la radiazione corrispondente a queste frequenze è stata assorbita dagli atomi del gas e lo **spettro** ottenuto è detto **di assorbimento** (fig. 2.2).
2. Se invece si fa passare una scarica elettrica attraverso un gas, questo emetterà una radiazione caratteristica (si pensi alle lampade dell'illuminazione stradale). Se si scompone la radiazione tramite un prisma si noterà uno spettro completamente nero, ad eccezione di alcune specifiche lunghezze d'onda, che sono emesse dal gas stesso: si è ottenuto lo **spettro di emissione** degli atomi costituenti quel determinato gas (fig. 2.3).

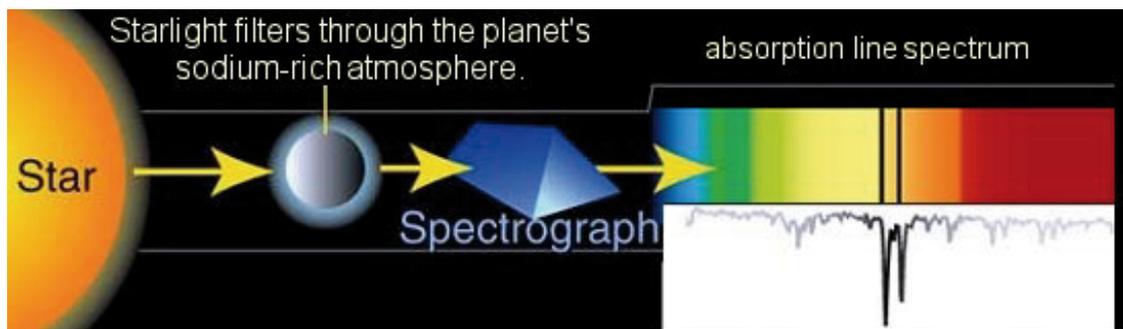


Fig. 2.2 – Lo spettro di assorbimento del primo pianeta extrasolare mai osservato.

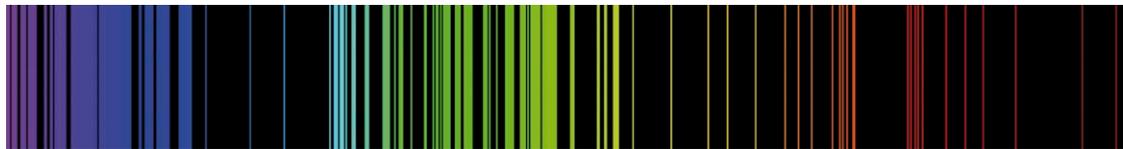


Fig. 2.3 – Lo spettro di emissione del ferro.

ATTENZIONE:

Forse ti starai chiedendo come sia possibile che lo spettro proposto in figura sia quello del ferro. In effetti, anche se questo a temperatura ambiente è solido, nelle opportune condizioni di pressione e temperatura può essere 'atomizzato', cioè trasformato in un gas composto da atomi isolati che può essere quindi analizzato.

Gli spettri di assorbimento e di emissione degli atomi sono unici e caratteristici per ogni elemento (come si è visto nell'esempio di figura 2.2 si utilizzano, ad esempio, per verificare la presenza di alcuni elementi nello spazio). Ma come si ottengono?

Proprio partendo da questa domanda, il fisico danese, **Niels Bohr**, nel 1913, elaborò un nuovo modello atomico per l'atomo di idrogeno (il più semplice), in cui riusciva ad unire il modello planetario di Rutherford, alle osservazioni ottenute dagli spettri di assorbimento e di emissione. Nel suo modello, infatti, mantenne la descrizione delle particelle subatomiche e la loro disposizione reciproca esattamente come nel modello di Rutherford. Tuttavia egli ridefinì completamente il loro comportamento, accettando completamente i nuovi concetti di quantizzazione dell'energia (fig. 2.4):

- Gli elettroni sono confinati in determinate orbite circolari, dette stazionarie e legate a diversi livelli energetici. Durante il loro moto rotatorio in tali orbite, a differenza di quanto previsto dalla fisica classica, essi sono stabili e non emettono alcuna energia.
- Il passaggio da un'orbita ad un'altra avviene tramite salti quantici, cioè senza un reale spostamento nello spazio che separa le orbite, ma tramite una sorta di "spostamento istantaneo", nel quale gli elettroni passano istantaneamente da un'orbita ad un'altra. (fig. 2.4).
- Ogni salto quantico verso un'orbita a energia maggiore corrisponde sempre all'assorbimento di un fotone corrispondente all'energia esatta che separa le due orbite stazionarie.
- Ogni salto quantico verso un'orbita a energia inferiore corrisponde sempre all'emissione da parte dell'atomo di un fotone avente energia esattamente corrispondente al salto effettuato.

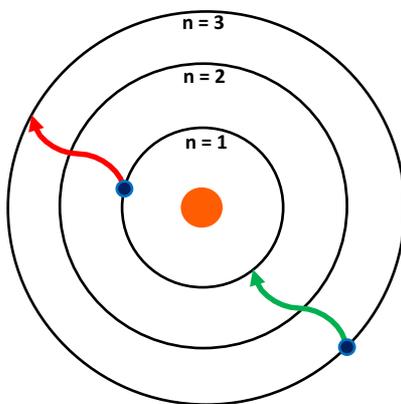


Fig. 2.4 – Modello atomico di Bohr. Sono mostrate le prime 3 orbite quantiche dell'atomo di Bohr e due elettroni: uno, nello stato fondamentale $n = 1$, che assorbe l'energia di un fotone e compie un salto quantico in $n = 3$ (freccia rossa). Un altro, che invece aveva effettuato una transizione in precedenza con processo analogo in $n = 3$ e che ritorna in $n = 1$, emettendo un fotone (freccia verde).

Il modello atomico di Bohr ebbe l'indubbio vantaggio di riuscire a descrivere con buona approssimazione l'atomo di idrogeno, per il quale fu possibile stabilire il raggio dell'orbita corrispondente allo **stato fondamentale** ($n = 1$), detto **raggio di Bohr**: $r_H = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$.

Fu inoltre possibile osservare le distanze di energia (e spaziali) fra le varie orbite stazionarie, spiegando gli spettri di emissione e di assorbimento dell'atomo di idrogeno.

I problemi si ebbero quando si passò allo studio di atomi più complessi: il sistema di Bohr non riusciva infatti a spiegare tutte le righe di assorbimento e di emissione che si osservavano e, soprattutto, a prevedere correttamente il raggio atomico misurato fisicamente per gli atomi.

3. Il dualismo onda-particella nell'atomo: la relazione di de Broglie

Il fisico francese **Louis de Broglie**, nel 1924, ebbe l'intuizione di applicare lo stesso dualismo onda-particella anche alle particelle atomiche, che, come abbiamo visto, interagivano esse stesse con la forma particellare della radiazione elettromagnetica (i fotoni).

La sua intuizione, fino a qualche anno prima sarebbe sembrata una pura follia, ma, oltre alle scoperte fatte sulla radiazione elettromagnetica, si basava sull'importante **relazione tra materia ed energia** che era stata stabilita da Einstein, sempre nel 1905, nella sua **teoria della relatività ristretta**:

$$E = mc^2$$

De Broglie, dunque, basandosi su queste osservazioni, ipotizzò che anche la materia, che non era altro che una ‘forma condensata’ di energia, in condizioni particolari, potesse mostrare un comportamento ondulatorio. Elaborò così la celebre Relazione di de Broglie, partendo dalla definizione di energia di Planck e dalla relazione di Einstein:

$$E = h \nu \quad E = m c^2 \quad \rightarrow \quad h \nu = m c^2$$

$$\text{sapendo che: } \nu = c/\lambda \rightarrow hc/\lambda = m c^2 \rightarrow \lambda = h/mc$$

che può essere riscritta definendo la quantità di moto $p = mc \rightarrow \lambda = h/p$

Noi evidentemente sappiamo che la materia macroscopica che ci circonda mostra solamente un comportamento particellare (noto fin dagli albori della fisica classica). La relazione di de Broglie non era in contrasto con questa osservazione. Infatti, se ad esempio consideriamo un oggetto molto leggero come un tablet (circa 100g) che si muove in un aereo a 900 km/h si ha:

$$\lambda = h/mc = (6,026 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) / (0,1 \text{ kg}) \cdot (250 \text{ m/s}) = 2,41 \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

che è evidentemente una lunghezza così piccola da risultare completamente trascurabile rispetto alle dimensioni macroscopiche dell’oggetto, confermando il comportamento osservato nella fisica classica.

Molto diverso è il caso in cui si considerano particelle molto piccole come quelle che compongono l’atomo. Si prenda per esempio un elettrone ($m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) accelerato in un acceleratore di particelle a velocità prossime a quelle della luce, per esempio $V = 2,90 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. In questo caso la lunghezza d’onda corrispondente è:

$$\lambda = h/mc = (6,026 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) / (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot (2,90 \cdot 10^8 \text{ m/s}) = 2,28 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

che è una distanza appena più piccola del raggio atomico stesso!

In effetti proprio con lo studio delle prime **diffrazioni di fasci elettronici da parte di reticoli cristallini**, si poté confermare sperimentalmente l’aspetto ondulatorio della materia.

4. Il dualismo onda-particella nell’atomo: il principio di indeterminazione di Heisenberg

Il dualismo onda-particella nella materia è strettamente legato, dunque, alla massa e alla velocità della stessa, ma, in pratica, prevede che la componente ondulatoria emerga solamente nell’infinitamente piccolo. I fisici accolsero con grande entusiasmo questa scoperta, in quanto speravano di poter finalmente superare le difficoltà nella definizione di un modello atomico, ottenendone uno che soddisfacesse pienamente i dati sperimentali: come fatto per la luce, sarebbe bastato applicare la meccanica ondulatoria alle particelle subatomiche, per spiegarne l’energia e il moto. Tuttavia ben presto si comprese che non sarebbe stato così semplice!

Il problema, infatti, stava proprio nella misura stessa: la fisica ondulatoria e quella delle particelle non possono essere ‘sovrapposte’, quindi si può analizzare solo un singolo aspetto per volta.

In altre parole, tanto più accuratamente cerco di misurare la posizione di una particella (**componente particellare**), tanto più difficilmente potrò misurarne la quantità di moto e, dunque, conoscerne la velocità (**componente ondulatoria**).

Il fisico tedesco **Werner Heisenberg**, nel 1927, riuscì a quantificare l'incertezza generale dovuta al dualismo onda-particella, definendo il suo **principio di indeterminazione**:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$$

che, considerando la definizione di quantità di moto, può essere riscritta come:

$$\Delta x \cdot \Delta V \geq h/4\pi m$$

Il principio di indeterminazione di Heisenberg è un altro degli aspetti apparentemente illogici della meccanica quantistica. Uno dei modi migliori per cercare di spiegarne il funzionamento è **l'esempio del fotone incidente**: con l'invenzione del microscopio ottico è stato possibile ottenere ingrandimenti sempre maggiori della natura, osservando prima le singole cellule, poi gli organuli ed infine le macromolecole. Non è mai stato possibile, però, ottenere una fotografia di un atomo... e non sarà mai possibile!

Questo perché per osservare, o fotografare, è necessario colpire il soggetto con una radiazione luminosa. Ma quest'ultima, come abbiamo visto, è formata da fotoni che hanno una propria lunghezza d'onda. Se vogliamo scendere nell'infinitamente piccolo, come per le particelle atomiche, dovrò considerare che i valori della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti saranno simili a quelli delle particelle che si vorrebbero osservare e questo impedirà materialmente di ottenere una misura realistica dell'oggetto (come la posizione), senza perturbare irrimediabilmente il sistema.

5. L'equazione di Schrödinger: gli atomi nella fisica quantistica

Abbiamo detto che il Principio di indeterminazione di Heisenberg non permette di conoscere contemporaneamente posizione e velocità delle particelle subatomiche. Tuttavia il principio non vieta affatto di focalizzarsi su uno solo dei due fattori, e quindi, di ottenere i dati più attendibili possibili per una delle due grandezze, ottenendo però anche un'incertezza totale sull'altra.

Il fisico tedesco **Erwin Schrödinger** partì proprio da questa conclusione per ipotizzare un nuovo approccio quantistico all'annoso problema della corretta descrizione dell'atomo.

Innanzitutto ricordiamo che, a partire da massa e velocità di un corpo, è possibile risalire anche alla sua energia, pertanto, il principio di indeterminazione, ci dice anche indirettamente che la stessa indeterminazione può essere riferita a Δx e ΔE , stabilendo dunque che *non è possibile definire contemporaneamente posizione ed energia per gli elettroni negli atomi*.

Schrödinger aveva ormai ben chiari i limiti imposti dalla fisica quantistica ad un'analisi 'esauritiva' della materia. Il suo approccio, di conseguenza, fu molto pragmatico e partì da una semplice considerazione: era molto più importante conoscere l'energia o la posizione degli elettroni? Evidentemente l'energia era il fattore più importante, perché definiva l'intera architettura degli atomi (si pensi alle orbite dell'atomo di Bohr).

Sulla base di questa convinzione, sviluppò la sua brillante soluzione tramite la formulazione dell'equazione che porta il suo nome: **l'equazione di Schrödinger**, una complessa equazione differenziale a due incognite, ψ ed E , che, dunque, presenta un numero infinito di soluzioni possibili.

Essendo particolarmente complessa, non ne riportiamo la formulazione in questo testo. Procediamo, invece, a spiegarne i termini, seguendo il ragionamento di Schrödinger stesso.

1. Nella scelta delle incognite della propria equazione Schrödinger si focalizzò sull'ottenimento di valori di energia che descrivessero gli stati stazionari degli elettroni nell'atomo. Una delle due incognite, infatti era proprio l'**energia (E)**.
2. La scelta dell'altra incognita non fu altrettanto semplice: sapeva che, in base al Principio di Indeterminazione di Heisenberg, se avesse utilizzato la x (la posizione secondo la fisica classica) avrebbe reso impossibile la risoluzione dell'equazione.

Di conseguenza Schrödinger decise di definire una diversa incognita: la **funzione d'onda (ψ)**. ψ non ha un significato fisico preciso da un punto di vista classico, ma ha un importante significato probabilistico: infatti ψ^2 corrisponde alla **densità elettronica**, cioè alla probabilità che per ogni volume dello spazio $d\tau^3$ si possa trovare l'elettrone osservato.

È proprio nella definizione di ψ l'approccio vincente di Schrödinger: la sua equazione, infatti, non permette di superare il principio di indeterminazione di Heisenberg, ma, 'aggirandone' i limiti, permette comunque di avere informazioni precise sull'energia degli elettroni e informazioni probabilistiche sulla loro effettiva posizione. Come vedremo nelle prossime unità questa approssimazione era assolutamente ottimale: non permetteva una descrizione esaustiva di ogni elemento (l'equazione, infatti, si risolve solo rispetto all'atomo più semplice, quello di idrogeno), ma permetteva di descrivere in modo sufficientemente accurato la struttura degli atomi dei singoli elementi.

In conclusione, l'Equazione di Schrödinger permette di risolvere le energie degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno, stabilendo inoltre la probabilità che l'elettrone si trovi in un certo volume. Tale probabilità, come vedremo, è associata alla definizione di **orbitale**.

6. Gli orbitali atomici

L'equazione di Schrödinger, come abbiamo detto, poteva essere risolta rispetto all'energia. Ad ogni livello quantico di energia veniva fatta corrispondere una certa funzione d'onda ψ_i .

Schrödinger decise di abbandonare definitivamente il concetto di orbita dell'elettrone e, piuttosto, introdusse il concetto di orbitale: *un **orbitale** è una porzione di spazio (τ) dove la **probabilità** di trovare l'elettrone (definita, come abbiamo detto da ψ^2) è **pari al 90%**.*

Ne consegue che, come avevamo anticipato, **non potremo mai essere certi** di dove si trovi esattamente l'elettrone in esame a cui abbiamo assegnato una certa energia: con una probabilità infinitamente bassa potrebbe essere anche ai confini dell'universo, rispetto alla posizione in esame! Tuttavia, istante dopo istante, l'elettrone al 90% si troverà confinato nella struttura dell'orbitale definito dalla funzione ψ . In realtà la situazione è meno grave di quello che potrebbe sembrare: una volta sicuri dell'energia assegnata ad ogni orbitale e della loro conseguente forma spaziale, l'**approssimazione** del 90% è più che sufficiente per descrivere correttamente la struttura degli atomi e le proprietà chimiche di ogni elemento.

In effetti, con la sua equazione e le soluzioni proposte, Schrödinger pose fine alla lunga ricerca di un modello atomico corretto, definendo un **modello quantomeccanico** che, non potendo in ogni caso essere completo, era assolutamente esaustivo per lo studio della materia e della chimica.

Prima di procedere alla descrizione degli orbitali atomici, dobbiamo innanzitutto definire i **numeri quantici**. Le soluzioni delle equazioni di Schrödinger dipendono da dei parametri che prendono il nome di numeri quantici. Ogni possibile combinazione dei numeri quantici corrisponde ad una soluzione rispetto all'energia dell'equazione di Schrödinger. In generale si parla di una terna di numeri quantici:

1. **n = numero quantico principale ($n = 0,1,2,3,4\dots$)**

Corrisponde alle orbite individuate da Bohr nel suo modello atomico. Il termine orbitale deriva proprio da questa corrispondenza, anche se, come abbiamo appena visto, gli orbitali rappresentano volumi di spazio in cui gli elettroni sono liberi di spostarsi, senza alcuna direzione definita nel tempo, quindi orbite e orbitali hanno solo le energie corrispondenti al numero quantico principale in comune, ma sono concettualmente diverse.

2. **l (come la lettera ‘elle’) = numero quantico angolare ($l = 0,1,2,3, n-1$)**

Spiega la presenza di una serie di **multiplotti** negli spettri di emissione degli atomi: si era infatti visto che, in realtà, le bande principali, per le transizioni fra livelli energetici corrispondenti a diversi valori di n degli atomi, erano formate da una serie di bande più piccole, separate leggermente tra loro.

3. **m_l = numero quantico magnetico ($m_l = -l, \dots -2,-1,0,1,2, \dots, +l$)**

Se si osserva lo spettro di emissione degli atomi sottoposti ad un campo magnetico esterno, i multiplotti mostravano un numero di bande ancora maggiore. Il campo magnetico, infatti, provocava uno **splitting** ulteriore delle bande, che poteva essere descritto con la molteplicità data da m_l .

Ovviamente è possibile spiegare con maggiore dettaglio l'origine dei numeri quantici, ma essendo molto complessa, preferiamo qui focalizzarci sulla correlazione tra gli spettri di emissione e assorbimento e i numeri quantici.

7. Classificazione degli orbitali atomici

La correlazione tra numeri quantici e orbitali è estremamente semplice: ogni orbitale è definito da una terna di numeri quantici e può essere descritto come: Ψ_{nlm} .

Nella prossima Unità spiegheremo nel dettaglio la Tavola Periodica e l'ubicazione dei vari blocchi orbitalici. Come vedremo, la tavola periodica presenta elementi disposti su 7 livelli energetici, cui corrispondono 7 numeri quantici principali (n). Potresti aspettarti moltissimi orbitali diversi, in realtà i tipi di orbitali noti sono solamente 4 e sono rappresentati nella figura 2.5.

	s ($l = 0$)	p ($l = 1$)				d ($l = 2$)					f ($l = 3$)					
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = \pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
$n = 1$	•															
$n = 2$	•															
$n = 3$	•															
$n = 4$																
$n = 5$									
$n = 6$				
$n = 7$	

Fig. 2.5 – Tavola degli Orbitali presenti nelle configurazioni elettroniche degli elementi naturali o artificiali.

- I livelli energetici, come già previsto da Bohr nel suo modello atomico, corrispondono effettivamente ai numeri quantici principali n . Mentre per $n = 1$ posso avere un solo tipo di orbitale (indicato con s, corrispondente a $l = 0$, $m_l = 0$), per n maggiore di 2, posso avere una serie di orbitali degeneri, cioè tutti con la stessa energia, dalle forme diverse.
- La classe degli orbitali è definita dal secondo numero quantico (l , numero quantico angolare, anche detto numero quantico secondario). Come abbiamo detto, per gli elementi noti, sono stati osservati solo 4 tipi diversi di orbitali atomici: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) e f ($l = 3$).
- A seconda del valore di l , cambia anche la molteplicità degli orbitali, data dal terzo numero quantico m_l , cioè il numero effettivo di orbitali di quel determinato tipo:

1. **orbitali s**

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l, m_l = 0 \text{ (molteplicità: 1)}$$

Nomi orbitali: 1s, 2s, 3s...

2. **orbitali p**

$$n \geq 2$$

$$l = 1$$

$$m_l = -1, 0, +1 \text{ (molteplicità: 3)}$$

Nomi orbitali: $2p_x, 2p_y, 2p_z; 3p_x \dots$

3. **orbitali d**

$$n \geq 3$$

$$l = 2$$

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \text{ (molteplicità: 5)}$$

4. **orbitali f**

$$n \geq 4$$

$$l = 3$$

$$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \text{ (molteplicità: 7)}$$

NB: Per gli orbitali d ed f non si riportano i nomi degli orbitali in quanto, come vedremo, la loro differenziazione spaziale è più complessa e meno frequentemente utilizzata. Si rimanda per un dettaglio maggiore alla figura 2.5.

- La forma degli orbitali è facilmente descrivibile solo per gli orbitali con valore di l più piccolo. In quelli successivi diventa infatti via via più difficile descriverne la forma in semplici termini geometrici.

Puoi comunque ricordarti che:

- Gli orbitali s hanno sempre simmetria sferica.
- Gli orbitali degeneri p, d ed f presentano sempre delle superfici nodali, cioè i luoghi dei punti in cui la probabilità di trovare un elettrone è nulla.

Esercizi Unità 2**1. Einstein, nella sua teoria della relatività ristretta del 1905:**

- A. definì la luce come una parte della radiazione elettromagnetica.
- B. definì gli orbitali atomici.
- C. definì la velocità della luce nel vuoto (c) come costante e indipendente da mezzi di propagazione o specifiche condizioni sperimentali.
- D. fu il primo fisico ad osservare il carattere dualistico della luce, sia come onda che come particella.

2. Il dualismo onda-particella per gli elettroni venne proposto per la prima volta da:

- A. Albert Einstein.
- B. Luis de Broglie.
- C. Werner Heisenberg.
- D. Erwin Schrödinger.

3. Secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg:

- A. tanto più precisamente misuro l'energia di una particella, tanto più grande sarà l'incertezza sulla sua posizione.
- B. tanto più precisamente misuro l'energia di una particella, tanto più grande sarà l'incertezza sulla sua velocità.
- C. tanto più precisamente misuro la posizione di una particella, tanto più accurata sarà anche la misura dell'energia della particella.
- D. tanto più precisamente misuro l'energia di una particella, tanto più accurata sarà anche la misura della posizione della particella.

4. Con l'equazione di Schrödinger:

- A. si risolvono le posizioni reciproche degli elettroni dell'atomo di idrogeno, ottenendo una misura probabilistica della loro energia negli orbitali.
- B. si risolvono le energie degli stati stazionari dell'elettrone nell'atomo di idrogeno, ottenendo una misura probabilistica della posizione dell'elettrone negli orbitali.
- C. si risolvono le energie degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno, ottenendo la posizione relativa degli elettroni.
- D. si risolvono le posizioni reciproche degli elettroni dell'atomo di idrogeno, ottenendo i livelli energetici corrispondenti.

5. I numeri quantici definiscono gli orbitali atomici. A quali valori di l (numero quantico angolare) corrispondono gli orbitali s, p, d, f?

- A. $l = 0$: f; $l = 1$: d; $l = 2$: s; $l = 3$: p
- B. $l = 1$: s; $l = 2$: p; $l = 3$: d; $l = 4$: f
- C. $l = 0$: f; $l = 1$: d; $l = 2$: p; $l = 3$: s
- D. $l = 0$: s; $l = 1$: p; $l = 2$: d; $l = 3$: f

Unità 3

Il sistema periodico

1. La tavola periodica di Mendeleev

Facciamo adesso un passo storico indietro rispetto al modello atomico ottenuto da Schrödinger. Torneremo presto ad occuparci degli orbitali atomici.

Il nostro salto ci porta a metà '800, quando un chimico russo, Mendeleev, riuscì a risolvere per primo un vero e proprio 'sudoku molecolare', definendo **la prima tavola periodica**. Il rompicapo che risolse era veramente notevole: infatti egli possedeva solamente i dati delle **masse atomiche relative**, misurate negli anni precedenti da Cannizzaro, e quelle dei principali composti noti. Era ovviamente anche a conoscenza di tutte le scoperte della chimica fatte negli anni precedenti: le **leggi ponderali** e la **Teoria Atomica di Dalton** (→ Parte B, Unità 2).

Dopo anni di studi e tentativi di 'incastrare' degli elementi noti e dei loro composti, egli concluse che:

1. **gli elementi hanno proprietà chimiche che si ripetono periodicamente;**
2. elementi con proprietà chimiche analoghe danno generalmente composti con gli stessi rapporti ponderali e simili proprietà chimiche;
3. le proprietà degli elementi successivi lungo un periodo cambiano progressivamente prima di ripetersi nuovamente in un nuovo ciclo.

Mendeleev, sulla base di queste osservazioni, **nel 1869 costruì per primo una tavola** in cui aveva posto gli elementi in ordine crescente di massa atomica relativa. La tavola era formata da una serie di righe e colonne: ogni rigo aveva la lunghezza di 7 elementi e, successivamente, si ricominciava a capo con un nuovo rigo, formando quindi un totale di 7 colonne. Ogni colonna aveva elementi dalle proprietà chimiche simili, individuate grazie alle sue analisi.

Mendeleev era così sicuro della propria intuizione che **lasciò degli spazi vuoti** nella sua tavola! Definì tre elementi ignoti, eka-boro, eka-silicio ed eka-alluminio, con i quali riempì degli spazi vuoti in prossimità di questi elementi e affermò che a questi dovevano corrispondere altrettanti elementi ignoti che avevano la stessa valenza degli elementi della stessa colonna e una massa che poteva essere stimata in base alla posizione dello spazio rispetto agli elementi adiacenti.

In effetti, cercando elementi con queste caratteristiche, pochi anni dopo furono trovati gli elementi scandio, germanio e gallio, che rispondevano perfettamente a quanto predetto da Mendeleev. In seguito a questa importante conferma, tutta la comunità scientifica accettò la **Tavola periodica di Mendeleev** che, ben presto, divenne uno strumento imprescindibile per ogni chimico.

Nella figura 3.1 è riportata la tavola degli elementi aggiornata ad oggi. Come abbiamo detto ci sono moltissime informazioni che possono essere ricavate dalla posizione di un elemento, cioè dalle sue "coordinate atomiche". Nel resto del paragrafo vedremo alcune proprietà ottenute dalla classificazione degli elementi.

Gruppo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Periodo ↓																			
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
* Lantanoidi				58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
** Attinoidi				90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Serie chimiche della tavola periodica

Metalli alcalini	Metalli alcalino terrosi	Lantanoidi	Attinoidi	Metalli del blocco d
Metalli del blocco p	Semimetalli	Non metalli	Alogeni	Gas nobili

Fig. 3.1 – Tavola periodica degli elementi. Le serie chimiche sono riportate secondo colori specifici, disposte in successione, da sinistra verso destra, nella tavola periodica.

Iniziamo con una sua descrizione generale.

- Gli elementi sono disposti in realtà per numero atomico (\rightarrow Unità 1) crescente, cioè per numero di protoni degli elementi (come abbiamo visto, mentre neutroni ed elettroni possono variare, il numero di protoni è sempre fisso in tutti gli atomi di un elemento).
- Le righe della tavola sono dette periodi e generalmente riportano gli elementi con una variazione progressiva delle proprietà chimiche.
- Le colonne della tavola sono dette gruppi. Secondo la **nomenclatura IUPAC** (che è l'ente internazionale che si occupa dell'uniformità della nomenclatura chimica, \rightarrow Parte E) questi sono numerati da 1 a 18 e hanno elementi dalle caratteristiche chimiche uniformi. In realtà, come vedremo a breve, questo è vero solamente per alcuni gruppi, mentre in altri casi il grado di uniformità è un po' minore.

2. La tavola periodica e gli orbitali

Facciamo adesso un gioco: poniamoci nei panni di uno scienziato e cerchiamo di elaborare una **teoria scientifica** che spieghi la relazione tra tavola periodica e orbitali, e, dunque, dimostri come in realtà questa 'tabella' nasconda informazioni su tutte le proprietà quanto-meccaniche descritte nell'Unità 2.

Applicando correttamente il *metodo scientifico*, possiamo partire da alcune semplici osservazioni:

- I periodi sono 7, proprio come i livelli quantici principali che rappresentano i livelli energetici possibili per l'atomo di idrogeno;
- Si possono distinguere, esclusi i primi 2 elementi del primo periodo, 4 blocchi monolitici, proprio come i 4 tipi diversi di orbitali.
- Noi sappiamo che per ogni numero quantico principale possiamo avere 1 orbitale s, 3 orbitali p, 5 orbitali d e 7 orbitali f.

Noti niente?

Il blocco più a sinistra è formato sempre da 2 elementi. Quello centrale da 10 elementi. Quello più basso da 14, mentre quello a destra da 6.

Gli orbitali atomici ospitano gli elettroni e questi ultimi, negli atomi neutri, sono in numero identico ai protoni dell'elemento. Quindi, in realtà, **ogni orbitale atomico può ospitare al massimo due elettroni**.

Ricordiamo inoltre che, secondo il concetto di periodicità, ad ogni nuovo periodo si hanno nuovi orbitali simili a quelli precedenti che risultano più esterni rispetto al nucleo: gli atomi di ogni nuovo periodo dunque non solo possiedono tutti gli elettroni degli atomi precedenti, ma progressivamente li “ricoprono” tramite un nuovo strato di orbitali ed elettroni, fino al completamento del nuovo periodo. Rivedremo meglio questo aspetto con la definizione del formalismo di Lewis e la regola dell'ottetto.

Torniamo adesso alla Tavola Periodica. Dobbiamo ancora rispondere a diverse domande per verificare la nostra affermazione: perché gli elettroni possono stare a coppie negli orbitali atomici? Perché la tavola periodica ha questa strana forma?

Come puoi immaginare, le risposte che daremo hanno permesso ai chimici non solo di confermare l'ipotesi delle coppie di elettroni, ma di giungere alla **Teoria dell'aufbau** (dal termine tedesco per “costruzione”), detta anche delle **regole di riempimento degli orbitali**. Questa, basandosi direttamente sulle soluzioni dell'equazione di Schrödinger, permette di spiegare perfettamente la disposizione degli elementi nella Tavola Periodica.

Le regole fondamentali della Teoria del riempimento degli orbitali sono tre: il Principio di esclusione di Pauli, la Regola di Hund (della massima molteplicità), il Principio della Minima Energia (detta anche dell'Aufbau).

Vediamole nel dettaglio.

1. Principio di esclusione di Pauli

Il principio di esclusione di Pauli venne formulato dal fisico austriaco Wolfgang Pauli e stabilisce *che in un atomo non possono coesistere elettroni con tutti e 4 i numeri quantici identici*.

Perché si parla di 4 numeri quantici se fino ad ora abbiamo sempre parlato di 3 numeri? Perché studi più dettagliati, condotti in parte dallo stesso Pauli, dimostrarono che gli elettroni possedevano un'ulteriore molteplicità, che era indipendente dagli altri numeri quantici ed era relativa alla loro rotazione. Questa proprietà degli elettroni venne definita **spin elettronico**.

Il **numero quantico di spin** (m_s), dunque, è il quarto numero quantico, e può assumere solo 2 valori: $+1/2$ e $-1/2$. Ti assicuriamo che la spiegazione di questo risultato è veramente complessa, ma a noi basta sapere questa proprietà e utilizzarla nelle nostre regole di riempimento degli orbitali.

Infatti, se è vero il principio di esclusione di Pauli, sapendo che per ogni orbitale atomico, definito da una terna di numeri quantici ψ_{nlm} , sono possibili solo due stati quantici di spin, $m_s = 1/2$

oppure $m_s = -1/2$, allora ne consegue che **ogni orbitale atomico può ospitare al massimo due elettroni**, uno per ogni valore di spin. Si dice che i due elettroni di uno stesso orbitale atomico sono antiparalleli. Questo in effetti spiega perfettamente perché i blocchi che avevamo visto sulla tavola periodica possono essere fatti corrispondere agli orbitali atomici, ma solo considerando 2 atomi per ogni singolo orbitale.

Analizziamo adesso le configurazioni elettroniche dei primi 4 elementi (fig. 3.2):

- il primo numero quantico $n = 1$ prevede solo $l, m_l = 0$, e, di conseguenza, è possibile avere un unico orbitale s, detto 1s;
- in base al principio di esclusione di Pauli questo orbitale deve essere necessariamente occupato al massimo da due elettroni e, pertanto, l'orbitale 1s può essere occupato solo da idrogeno (la cui configurazione elettronica è detta $1s^1$) ed elio (con configurazione $1s^2$);
- il terzo elemento della tavola periodica, il litio, non può quindi ospitare il suo terzo elettrone nell'orbitale 1s e deve utilizzare il primo orbitale atomico disponibile: l'orbitale 2s. La sua configurazione è $2s^1$ e, evidentemente, il litio si troverà al secondo periodo della tavola periodica, corrispondente al numero quantico principale $n = 2$;
- come immaginerai l'elemento successivo, il berillio, andrà ad occupare lo stato antiparallelo dell'orbitale 2s, dando una configurazione elettronica $2s^2$.

Dal secondo periodo in poi, oltre gli orbitali s, si hanno anche gli orbitali dovuti ai valori di l e m_l diversi da 0. Per esempio, per $n = 2$ si avranno anche tre orbitali 2p. In fig. 3.3 sono mostrate le configurazioni di alcuni elementi del secondo periodo che hanno elettroni ospitati negli orbitali 2p.

ATTENZIONE:

Come avrai visto la configurazione elettronica degli elementi dal periodo 2 in poi viene compattata rispetto ai periodi precedenti: per esempio la configurazione elettronica del berillio, $1s^2 2s^2$, viene riscritta come: $[\text{He}]2s^2$, che significa [configurazione elettronica completa dei periodi precedenti] + $2s^2$. Questo modo di scrivere le configurazioni elettroniche non è utilizzato solo per salvare spazio, ma per un chiaro motivo chimico: gli elettroni utilizzati dagli atomi per la formazione dei legami, infatti, sono sempre quelli del periodo di appartenenza dell'atomo, che sono detti **elettroni di valenza**. Gli elettroni dei periodi precedenti, invece, non partecipano ai legami chimici e sono infatti detti **elettroni interni**. La configurazione elettronica di questi ultimi (definita proprio dalle parentesi quadre) è detta anche **core** ('nocciolo', in inglese) dell'atomo, (→ Parte D).

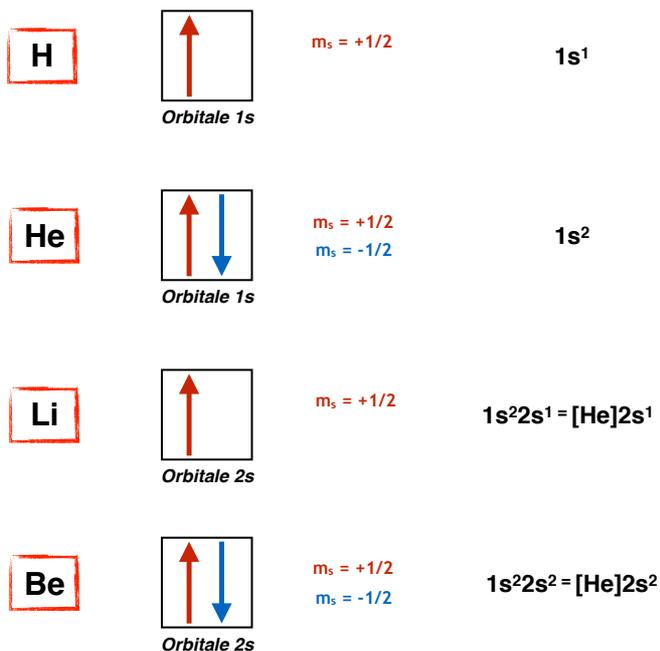


Fig. 3.2 – Configurazioni elettroniche dei primi 4 elementi.

2. Regola di Hund o della massima molteplicità

Se osservi attentamente la figura 3.3, avrai notato che nel carbonio (il sesto elemento) si hanno due elettroni ospitati negli orbitali 2p e che il secondo elettrone si installa nell'orbitale $2p_y$ e non in stato antiparallelo nell'orbitale $2p_x$.

Questa proprietà è descritta dalla seconda regola dell'aufbau: la **regola di Hund**. Questa è una regola empirica, cioè basata sulle osservazioni sperimentali, che venne definita per la prima volta

dal fisico tedesco Friedrich Hund e stabilisce che, *in presenza di più orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono sempre per occuparne il maggior numero possibile.*

Ciò significa che, come visto, in presenza di orbitali degeneri (cioè che si trovano alla stessa energia, per esempio i 3 orbitali 2p, o i 5 orbitali 3d), prima gli elettroni si dispongono in modo da occupare con un elettrone tutti gli orbitali e, solo se vi sono ulteriori elettroni, si cominciano successivamente ad appaiare negli stessi orbitali, assumendo spin antiparallelo.

Come si vede dagli esempi riportati, infatti, il carbonio, secondo la regola di Hund, dispone il suo ultimo elettrone, nell'orbitale $2p_y$ e non nel $2p_x$. Il secondo elettrone nell'orbitale $2p_x$ viene aggiunto solo dall'ossigeno, che, avendo 4 elettroni da disporre negli orbitali 2p, deve occupare anche con un elettrone in spin antiparallelo l'orbitale $2p_x$.

3. Principio di minima energia (principio dell'aufbau)

Procediamo adesso con un altro problema che forse hai già individuato osservando la tavola periodica: in base alle regole che abbiamo detto sulla molteplicità di spin e sui valori possibili dei numeri quantici, nel terzo periodo, corrispondente al numero quantico $n = 3$, dovremmo avere un orbitale 3s, 3 orbitali 3p e 5 orbitali 3d (corrispondenti a $l = 2$).

Questi dovrebbero essere dopo gli orbitali 3p, nel terzo periodo. Ma allora perché nella tavola periodica non compaiono in quella posizione? In effetti il blocco di 10 atomi, che dovrebbe corrispondere agli orbitali d, compare nel periodo sbagliato (nel quarto), e nella posizione sbagliata, cioè tra gli orbitali 4s e 4p. Cosa è successo? Abbiamo sbagliato qualcosa in tutta la trattazione precedente?

In realtà, se ricordi bene, quando abbiamo descritto l'equazione di Schrödinger abbiamo detto che questa permetteva di risolvere perfettamente l'atomo di idrogeno. Gli orbitali che abbiamo definito, dunque, sono quelli dell'atomo di idrogeno. Ben presto si vide che, anche se l'equazione di Schrödinger cambiava per gli atomi polielettronici (cioè per gli atomi con un numero di elettroni

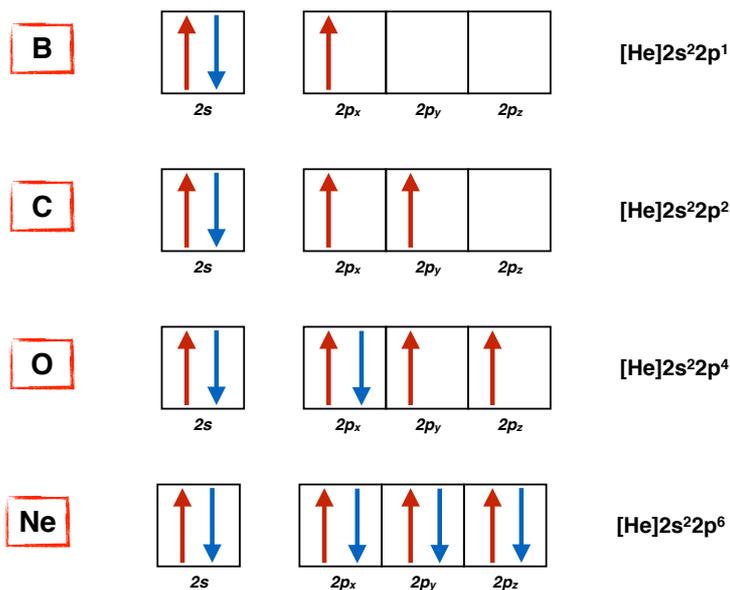


Fig. 3.3 – Configurazioni elettroniche di alcuni elementi del secondo periodo.

maggiore di uno: ricordati che l'idrogeno è l'unico che ne ha solo uno), le sue soluzioni (e, quindi, le definizioni degli orbitali atomici) erano essenzialmente identiche.

L'unica differenza era proprio nell'energia delle soluzioni: negli atomi polielettronici, infatti, **gli orbitali atomici a parità di numero quantico n non sono più tutti degeneri**, cioè con la stessa energia. Questo, per esempio, significa che tutti gli orbitali $2p$ hanno in effetti la stessa energia, ma questa è maggiore degli orbitali $2s$.

Prima di tornare agli orbitali d , possiamo adesso introdurre l'ultima delle 3 regole dell'aufbau, che, in effetti è assolutamente intuitiva, il Principio della minima energia: *gli elettroni occupano sempre gli orbitali atomici liberi che hanno energia minore*.

Il principio di minima energia permette ad esempio di spiegare perché prima si riempiono sempre gli orbitali ns (orbitali s del periodo n) e dopo gli orbitali np . Quest'ultimi, infatti sono sempre a energia superiore rispetto agli ns corrispondenti e, dunque, vengono sempre riempiti successivamente ai primi.

Il principio di minima energia è anche detto principio dell'aufbau, in quanto vi si possono ricondurre entrambe le altre regole enunciate in precedenza: il non rispetto del principio di esclusione di Pauli o della regola della massima molteplicità, infatti, porterebbe gli elettroni ad occupare orbitali (o stati quantici) ad energia maggiore di quella minima possibile e, pertanto, queste situazioni non sono possibili né per gli atomi neutri né per gli ioni che posseggono configurazioni stabili.

Torniamo adesso agli orbitali d . La soluzione a questo punto è più semplice di quello che si poteva pensare all'inizio: a causa della presenza di un numero crescente di elettroni, gli orbitali nd (e nf) risultano 'meno economici' a livello energetico, rispetto ad orbitali s dei livelli $n+1$ immediatamente seguenti. Ciò significa che, rispettando il principio di minima energia, prima verranno occupati questi orbitali $(n+1)s$ e poi gli nd (o nf), indipendentemente dal numero quantico originale.

Vediamo un esempio pratico, riportato in figura 3.4: lo scandio è il primo elemento chiaramente appartenente ad un orbitale d e si trova nel quarto periodo. I due elementi precedenti, potassio e calcio, hanno riempito l'orbitale $4s$. Solo a questo punto, inizia il riempimento dell'orbitale $3d$, che, a causa dello slittamento energetico (ricordiamo che vi sono già 21 elettroni totali), risulta energeticamente conveniente per il riempimento solo dopo il completamento dell'orbitale $4s$. Gli elementi successivi allo scandio riempiono progressivamente l'orbitale $3d$. Solo una volta completato tale riempimento, comincia il riempimento dell'orbitale $4p$. Ecco perché gli orbitali $3d$ si trovano proprio nella posizione intermedia tra gli orbitali $4s$ e $4p$.

La situazione appena descritta si ripete per tutti e 4 gli orbitali d noti: tutti gli orbitali nd vengono riempiti dagli elettroni solo dopo aver completato il riempimento degli orbitali $(n+1)s$ e prima del riempimento degli orbitali $(n+1)p$.

Non è ancora tutto: cosa sono quelle due file di elementi che si trovano di solito staccate dalla tavola periodica, subito sotto di essa? Dal conteggio degli elementi del blocco avrai intuito che questi sono gli elementi del blocco f . Perché si trovano in questa posizione? Semplicemente per risparmiare spazio e compattare la tavola periodica!

La reale posizione del blocco, infatti, è riportata in figura 3.5, dove si può vedere anche lo slittamento energetico di questi orbitali che, simile a quanto descritto per gli orbitali d , qui diventa di ben due periodi di ritardo rispetto agli orbitali ns e np : gli orbitali $4f$ e $5f$, gli unici riempiti dagli elementi noti, infatti, compaiono solamente dopo che si è terminato il riempimento degli orbitali $(n+2)s$ e subito prima del riempimento degli orbitali $(n+1)d$.

A questo punto abbiamo descritto tutte le regole per l'aufbau, il riempimento della tavola periodica. Il modo migliore per ricordarsi la successione degli orbitali (e, di conseguenza, prevedere

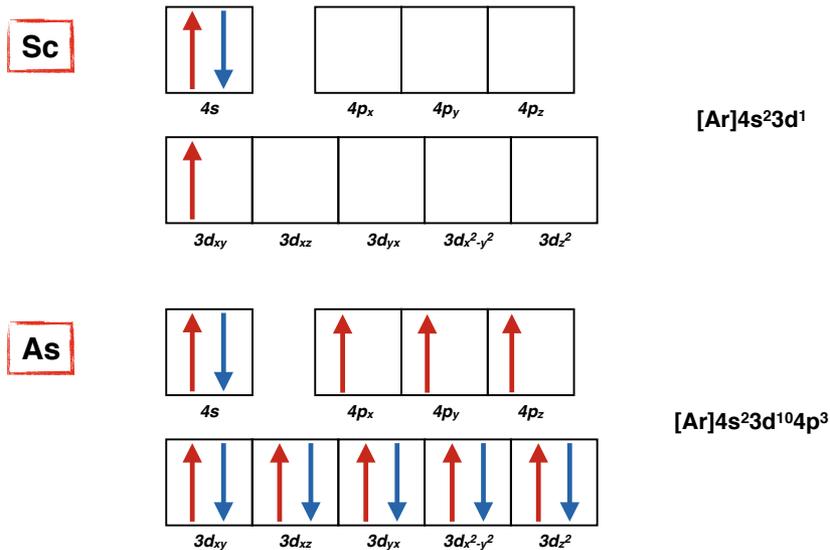


Fig. 3.4 – Configurazioni elettroniche dello scandio e dell'arsenico (quarto periodo).

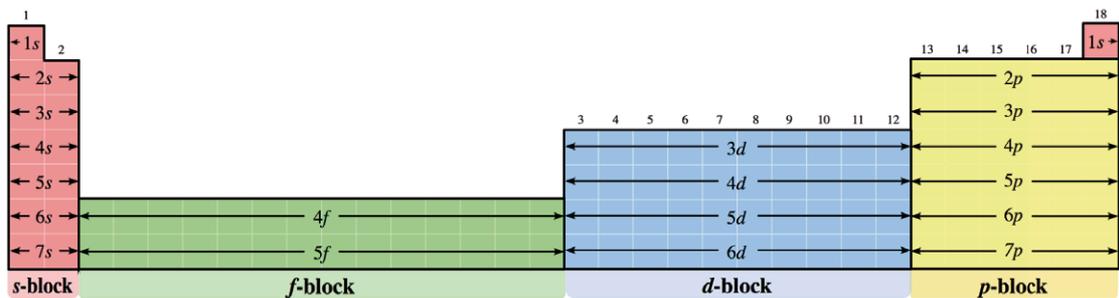


Fig. 3.5 – Tavola periodica degli elementi estesa, con indicazione dei blocchi relativi al riempimento degli orbitali atomici. [CC BY-SA 3.0]

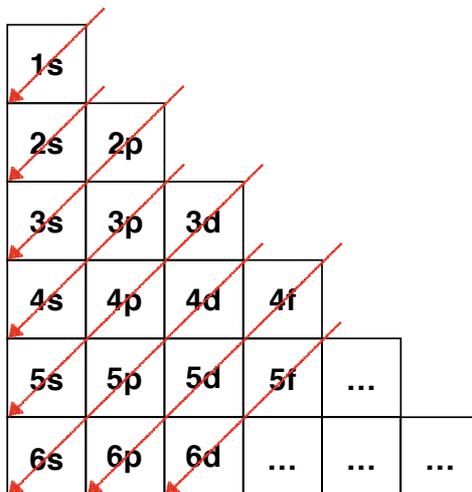


Fig. 3.6 – Regola di Madelung per la previsione dell'energia minima degli orbitali.

la configurazione elettronica di ogni elemento, noto il suo numero di elettroni) è sfruttare la **regola empirica di Madelung** (dal fisico tedesco Erwin Madelung che la propose), che prevede di 'seguire le frecce' dello schema riportato in figura 3.6, ricordandosi semplicemente la molteplicità di ogni tipo di orbitale.

3. La tavola periodica e la classificazione degli elementi

Quando abbiamo introdotto la tavola periodica, abbiamo precisato che vi sono moltissimi dati che possono essere ricavati solo considerando la posizione in un certo periodo e gruppo. Torniamo adesso ad osservare la tavola periodica di figura 3.1. Oltre a gruppi, periodi e blocchi ci sono ancora molti dettagli che non abbiamo descritto. Vediamoli adesso brevemente.

Classificazione in metalli, semimetalli e non-metalli

METALLI

Tutti gli elementi dei blocchi s, d e f, più alcuni elementi in basso dei gruppi 13-16 sono metalli. Le proprietà dei metalli sono dovute proprio alla **facile tendenza a perdere** uno o più **elettroni** esterni (mai comunque più di 4), creando degli ioni positivi, detti cationi metallici. Per il tipo di legame che formano con gli altri metalli (→ Parte D), sono **tutti conduttori**, sia termicamente che elettricamente. Sono quasi tutti solidi (ad eccezione del mercurio che è liquido e di gallio, cesio e francio che hanno una bassissima temperatura di fusione) a temperatura ambiente e sono materiali spesso ottimi da lavorare, in quanto malleabili e duttili. Molti metalli sono fondamentali alla vita.

NON-METALLI

Gli elementi più a destra nella tavola periodica (**gruppi 14-18**), **più l'idrogeno, sono detti non-metalli.** I non-metalli, dunque, appartengono tutti al blocco p. Essi sono in grado di accettare gli elettroni persi dai metalli, diventando ioni negativi, anioni, oppure di formare legami con altri non-metalli, secondo un meccanismo di condivisione degli elettroni che vedremo nella Parte D. Il loro stato di aggregazione a temperatura ambiente e le loro proprietà in generale sono piuttosto varie, ma in generale **sono tutti non-conduttori.** Pochi non-metalli, quali carbonio (C), azoto (N), idrogeno (H) e fosforo (P) rappresentano l'impalcatura stessa della vita.

SEMIMETALLI

Gli elementi dei gruppi 12-16, che si trovano tra metalli e non-metalli sono classificati come semimetalli (detti talvolta metalloidi). Come immaginerai i semimetalli **hanno proprietà intermedie** tra i metalli e i non-metalli. In particolare il loro status di semiconduttori li ha resi di particolare importanza per la tecnologia basata sull'elettronica.

Classificazione in base allo stato di aggregazione

La classificazione in base alla temperatura considera tendenzialmente quella standard di 25°C. Questo è molto importante perché alcuni elementi solidi, come francio, cesio e gallio, diventano tutti liquidi entro i 30°C.

In generale, comunque, tutti i metalli, ad eccezione del mercurio (Hg), a 25°C sono solidi. Anche i semimetalli sono tutti solidi. I non-metalli, invece, presentano tutti gli stati di aggregazione

possibili: solido (carbonio, fosforo, zolfo, selenio, iodio e astato), liquido (solo il bromo) e gassoso (tutti gli altri, idrogeno compreso). Solo i non-metalli possono trovarsi in forma gassosa a temperatura ambiente.

NOTA

Ricordiamo che gli stati di aggregazione degli elementi riguardano solamente, appunto, la loro forma elementare e non tutti i tipi di composti che essi generano: si pensi all'acqua, per esempio, generata da due gas, ma in forma liquida a 25°C.

Classificazione come elementi naturali e artificiali

Quando abbiamo descritto, nella Parte B, gli isotopi degli elementi, abbiamo introdotto il concetto di elementi naturali ed artificiali. Gli elementi naturali sono quegli elementi che possono essere trovati in natura e, ad eccezione del tecnezio ($Z = 43$) e del promezio ($Z = 61$), sono tutti gli elementi fino a $Z = 92$ compreso (uranio). Tutti gli altri elementi (compresi tecnezio e promezio) sono stati invece sintetizzati in laboratorio.

ATTENZIONE

Ricordati che gli elementi naturali non sono necessariamente non radioattivi: anche gli elementi stabili possiedono alcuni isotopi radioattivi, inoltre, tutti gli elementi con $82 < Z < 93$ sono radioattivi, ma hanno dei tempi di decadimento così lunghi che i loro minerali si trovano ancora ampiamente nel nostro pianeta.

Classificazione per tipo di reattività

La suddivisione in metalli, non-metalli e semimetalli risulta spesso troppo generica per descrivere nel dettaglio la reattività. Le serie chimiche di figura 3.1 riportano le principali classificazioni di elementi che imparerai ad utilizzare. Vediamole brevemente.

- **Metalli alcalini (Gruppo 1)**
Tutti i metalli del gruppo 1 possiedono un solo elettrone di valenza che può essere perso con estrema facilità, dando cationi mono-positivi (ad esempio: Na^+). I cationi alcalini sono infatti largamente presenti nell'acqua terrestre e molti sono fondamentali alla vita.
- **Metalli alcalino-terrosi (Gruppo 2)**
I metalli alcalino-terrosi hanno proprietà simili ai metalli alcalini, ma hanno una tendenza inferiore a trovarsi nell'acqua come cationi bi-positivi (ad esempio Ca^{2+}). Anche diversi metalli alcalino-terrosi sono fondamentali alla vita.
- **Metalli di transizione (Gruppi 3-12, blocco d)**
I metalli del blocco d sono tutti classificati in un unico 'gruppo reattivo', detto dei metalli di transizione. Essi, infatti, hanno tutti proprietà molto simili, in quanto gli elettroni degli orbitali s sono quelli più importanti per la loro reattività. Alcuni metalli di transizione, come il ferro e il rame sono importantissimi alla vita. Molti altri hanno rilevanti applicazioni per l'industria.

- **Metalli di transizione interna (lantanidi e attinidi, blocco f)**
Anche i metalli del blocco f sono tutti rappresentati in un unico gruppo reattivo, addirittura senza una specifica numerazione dei gruppi IUPAC. Questo perché, come già detto per i metalli di transizione del blocco d, sono tutti elementi assolutamente affini per reattività, dove gli elettroni degli orbitali s rimangono i più importanti. I gruppi sono quindi classificati in base al capostipite dei due blocchi: il lantanio e l'attinio. I lantanidi sono detti anche elementi delle **terre rare**, in quanto molto rari, ed hanno importanti applicazioni nell'alta tecnologia industriale. Gli attinidi, invece, sono principalmente elementi radioattivi utilizzati nell'industria nucleare.
- **Gruppo degli alogeni (Gruppo 17)**
Il gruppo 17 è il primo gruppo che presenta solo non-metalli e, di conseguenza, le proprietà dei suoi elementi sono piuttosto uniformi: danno composti con i metalli, ricevendo da questi un elettrone e diventando anioni mono-negativi (ad es. Cl⁻). Fanno anche importanti composti con altri non-metalli, come carbonio, azoto, ossigeno e idrogeno. Il cloro e lo iodio sono due elementi fondamentali alla vita.
- **Gruppo dei gas nobili (Gruppo 18)**
Tutti gli elementi del gruppo 18 sono non-metalli gassosi. Hanno l'importante proprietà comune di avere l'intera configurazione elettronica del livello energetico completa e, pertanto, hanno scarsa tendenza a reagire con gli altri elementi.

ATTENZIONE:

I semimetalli, seppur appartenenti a più gruppi, possono essere considerati anch'essi un gruppo reattivo distinto dalle proprietà peculiari e conservate fra i vari elementi.

L'idrogeno è un elemento unico nel suo genere: come avrai notato è classificato nei non-metalli, anche se, possedendo un solo elettrone dell'orbitale s, si trova effettivamente nel Gruppo 1. In realtà la sua reattività è molto vasta e, in alcune tavole periodiche, si trova ripetuto due volte: una nel gruppo 1 e una nel gruppo 17. Nella Parte E osserveremo nel dettaglio i molti composti che produce (e la loro nomenclatura).

4. La tavola periodica e alcune proprietà degli elementi

Le classificazioni appena riportate riassumono e schematizzano le proprietà degli elementi, riunendo in 'gruppi reattivi' gli elementi con proprietà simili. Ma quali sono queste proprietà? Le più importanti sono descritte in figura 3.7. Passiamole rapidamente in rassegna.

- **Carattere metallico/non-metallico**
Abbiamo detto che in generale i metalli danno ioni positivi e conducono l'elettricità. I non-metalli, invece danno ioni negativi e in forma elementare non conducono l'elettricità. I semimetalli dividono i due gruppi e hanno proprietà intermedie.
Nel confronto tra i metalli alcalini e gli alcalino-terrosi si è anche detto che i secondi hanno proprietà 'meno' alcaline rispetto ai primi, cioè reagiscono meno velocemente dei metalli alcalini quando danno composti simili. Questo concetto può essere esteso, con alcune eccezioni, a tutti gli elementi: in generale gli elementi più a sinistra e in basso sono quelli a maggior carattere metallico, mentre quelli in alto a destra sono quelli a maggior carattere non-metallico. Una buona misura del carattere non-metallico è l'**elettronegatività** (→ Parte D).

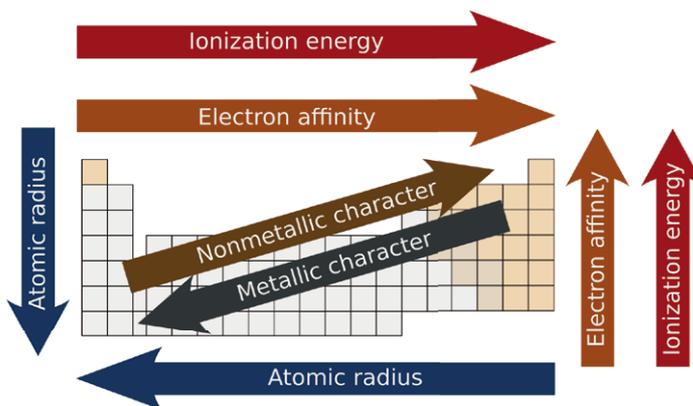


Fig. 3.7 – Andamento di alcune proprietà degli elementi in base a gruppi e periodi. La tavola periodica schematica riporta i nomi delle proprietà periodiche in inglese, con un riferimento ai valori assunti da queste nei vari gruppi e periodi. Le proprietà degli elementi descritte sono: raggio atomico (*atomic radius*), affinità elettronica (*electron affinity*), energia di ionizzazione (*ionization energy*), carattere metallico o non metallico (*metallic character* e *non-metallic character*). [CC-Zero]

- Raggio atomico

I raggi atomici sono massimi per i metalli alcalini e minimi per alogeni e gas nobili. Una spiegazione semplificata di questo fenomeno può essere il fatto che gli elettroni che si trovano in orbitali dello stesso periodo sono a distanza molto simile dal nucleo, che però è caratterizzato da Z via via maggiore.

Scendendo lungo un gruppo, invece, i raggi atomici crescono al crescere di n . Questo è dovuto al fatto che, pur mantenendo lo stesso numero di elettroni di valenza, questi sono via via sempre più lontani dal nucleo e, pertanto, risentono meno della sua attrazione.

- Energia di ionizzazione (E_i)

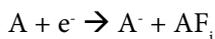
L'energia di prima ionizzazione è l'energia che deve essere fornita ad un atomo gassoso per rimuovere l'elettrone più esterno della sua configurazione. La reazione, per un generico atomo A , si scrive come:



Evidentemente atomi con raggi più grandi, potranno perdere con maggiore facilità gli elettroni più esterni e, pertanto, E_i ha un andamento assolutamente opposto a quello delle dimensioni del raggio atomico.

- Affinità elettronica (AF_i)

L'affinità elettronica è l'energia in gioco quando un atomo neutro isolato cattura un elettrone. La reazione, per un generico atomo A si scrive come:



L'affinità elettronica chiaramente, sarà massima, per gli atomi che hanno maggiore tendenza ad acquisire elettroni. AF_i segue esattamente lo stesso andamento di E_i , opposto all'andamento delle dimensioni del raggio atomico.

Esercizi Unità 3

1. Nella prima stesura della tavola periodica di Mendeleev, del 1869, gli elementi sono disposti:

- A. in colonna gli elementi con le stesse caratteristiche.
- B. su una stessa riga gli elementi con la stessa massa.
- C. in colonna gli elementi con la stessa valenza.
- D. su una stessa riga gli elementi con uguale valenza.

2. Qual è la configurazione elettronica dell'arsenico (As)?

- A. $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$
- B. $[\text{Ar}]3s^23d^{10}3p^3$
- C. $[\text{Kr}]4s^23d^{10}4p^3$
- D. $[\text{Kr}]3s^23d^{10}3p^3$

3. A quale atomo corrisponde la configurazione elettronica $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^9$?

- A. Ag (argento)
- B. Au (oro)
- C. Pt (platino)
- D. Pb (piombo)

4. Quale dei seguenti elementi è un semimetallo?

- A. C (carbonio)
- B. Pb (piombo)
- C. Si (silicio)
- D. P (fosforo)

5. Stabilisci per i seguenti elementi l'ordine corretto, in base al raggio atomico (dal più piccolo al più grande): Cl, Rb, Sn, H

- A. H, Cl, Sn, Rb
- B. Rb, Sn, H, Cl
- C. H, Sn, Cl, Rb
- D. Rb, H, Sn, Cl

Parte D – I legami chimici e le interazioni intermolecolari

Nelle **Parti B e C** abbiamo fatto una vera e propria corsa nella storia della chimica, partendo dalle primissime scoperte di Lavoisier, fino ad arrivare ai modelli atomici quantomeccanici della prima metà del XX secolo. A questo punto abbiamo tutti gli strumenti per poter analizzare i legami che si formano tra gli atomi e le loro proprietà. Tutti noi sappiamo che la chimica è una materia così vasta anche per il grandissimo numero di composti noti, che possono essere trovati in natura o ottenuti tramite la sintesi nelle attività umane. Non solo: la chimica non ha proprio confini e ci sono infinite possibilità per la scoperta di nuovi composti. Nonostante questa enorme varietà, dobbiamo sempre ricordare che tutti i composti si formano a partire da semplici combinazioni degli stessi atomi disponibili in natura che, come hai visto, sono in realtà relativamente limitati (meno di 100).

La conoscenza del tipo di combinazione, cioè i legami che si formano tra gli atomi e quelli che tengono insieme le molecole nei liquidi ed i solidi, pertanto, è un passaggio fondamentale per la comprensione di questa complessità. In questo capitolo analizzeremo questi aspetti nel dettaglio, osservando infine un ambiente del tutto particolare: le soluzioni. Queste, infatti, hanno proprietà uniche: non a caso, infatti, proprio l'ambiente acquoso terrestre ha fatto da laboratorio 'naturale' nella Terra primordiale per la nascita della vita.

COSA DOVRESTI GIÀ SAPERE

Le leggi ponderali

Il modello atomico di Bohr e il concetto di orbitale atomico

La tavola periodica e il suo Aufbau (riempimento)

Le proprietà periodiche

Unità 1

I legami chimici e i solidi

1. La teoria della valenza di Lewis

Nella **Parte C** abbiamo introdotto il concetto di **elettroni di valenza** (→ Parte C, Unità 3). Questi sono gli elettroni più esterni di ogni atomo e, di fatto, sono gli unici 'esposti' all'ambiente esterno (gli altri rappresentano il *core*, cioè il nocciolo dell'atomo). La loro definizione è particolarmente importante in quanto, nei fatti, essi sono gli unici responsabili delle proprietà chimiche periodiche e, di conseguenza, anche dei legami che formano con gli altri atomi. Per questo motivo sono anche detti **elettroni di legame**.

Ma come fanno gli elettroni a formare i legami tra gli atomi? In questa prima unità definiremo una teoria che riusci a rispondere a questa domanda con semplicità e chiarezza: la **teoria della valenza**, valida per ogni tipo di legame chimico, formulata dal chimico-fisico americano **Gilbert N. Lewis** e pubblicata in più parti negli anni '10 del Novecento. I punti fondamentali della teoria della valenza sono i seguenti:

- Quando due atomi si avvicinano, indipendentemente dalla tendenza o meno che hanno a formare un legame (secondo le regole che vedremo a breve), sperimentano sempre un'iniziale repulsione elettrostatica. Infatti, man mano che gli atomi si avvicinano, i rispettivi elettroni, tutti con la stessa carica, creano un contributo elettrostatico repulsivo che rende l'avvicinamento stesso sempre e comunque sfavorito da un punto di vista energetico. Se però gli atomi hanno sufficiente energia iniziale, allora potranno superare questa vera e propria barriera di energia e, se predisposti all'interazione, dare vita ad un legame chimico, disponendosi ad una specifica **distanza di legame** (la distanza alla quale si ritiene formato il legame tra i due atomi). Se il legame tra i due atomi si forma, dunque, ai prodotti corrisponderà sempre uno **stato di minore energia** rispetto a quello iniziale dei reagenti (gli atomi separati).

NOTA

Abbiamo descritto in breve un tipico esempio di **descrizione termodinamica e cinetica di una reazione** (→ Parte F).

- Nella Parte C abbiamo visto come, per ogni periodo, l'affinità elettronica e l'energia di ionizzazione sono massime in corrispondenza del gas nobile, la cui valenza risulta completa. Questi massimi di energia, però, vanno interpretati al contrario: corrispondono ad una forte resistenza all'abbandonare quella che è la configurazione più stabile per ogni singolo numero quantico principale: di fatto tutte le configurazioni dei gas nobili rappresentano il minimo energetico per ogni singolo periodo.

Non a caso, quando li abbiamo presentati come gruppo, abbiamo detto che i gas nobili si presentano generalmente sotto forma di particelle monoatomiche isolate e praticamente inerti.

- Possiamo unire quanto detto in una regola generale valida per tutti gli atomi e tutti i tipi di legame: *nel formare i legami gli atomi cercano sempre di raggiungere una configurazione più stabile, possibilmente quella del gas nobile più vicino.*
- Quando due atomi si avvicinano per formare un legame, i primi elettroni che incontrano sono sempre quelli di valenza dei blocchi s e p.

Gli elettroni dei blocchi d ed f, infatti, anche se in ogni periodo si riempiono prima dei p, risultano comunque meno accessibili spazialmente rispetto agli elettroni dei blocchi s e p, essendo più interni e generalmente entrano in gioco nella formazione dei legami chimici, solamente in condizioni particolari.

Alla luce di quanto scritto, nello studiare la maggior parte dei composti, sarà sufficiente fare riferimento ai soli elettroni di valenza dei blocchi s e p di ogni atomo: i gas nobili, che hanno tutti gli elettroni di valenza dei due blocchi, hanno 8 elettroni (2 per un orbitale s e 6 per i tre orbitali p). Ne consegue che **la configurazione ad 8 elettroni risulta essere la più stabile** per ogni periodo e, in generale, si dice che i gas nobili hanno completato l'ottetto.

- La regola generale sui legami, dunque, può essere riscritta come la regola dell'ottetto: *nel formare i legami gli atomi cercano sempre di raggiungere la configurazione più stabile data da 8 elettroni di valenza (s^2 e p^6) e analoga al gas nobile più vicino.* Si dice anche che gli elementi, quando formano dei legami, cercano di raggiungere l'ottetto.

ATTENZIONE:

Per il primo periodo l'ottetto corrisponde a due soli elettroni, necessario al riempimento dell'orbitale 1s: infatti l'elio, con soli due elettroni di valenza, è correttamente considerato un gas nobile (ed è inerte), mentre per l'idrogeno basta ottenere, tramite la formazione di un legame, un solo elettrone per raggiungere la configurazione elettronica completa.

La regola dell'ottetto, come abbiamo detto, non è assolutamente esaustiva (infatti trascura completamente il ruolo degli elettroni negli orbitali d ed f) nella formazione dei legami, ma permette di spiegare correttamente l'origine della maggior parte dei composti noti e, di conseguenza, è un'approssimazione valida in moltissimi casi.

L'uso diffuso della regola dell'ottetto ha fatto sì che gli elettroni di valenza degli orbitali d ed f degli elementi venissero completamente ignorati: solitamente, infatti, come elettroni di valenza si considerano solamente gli 8 elettroni degli orbitali s e p di ogni elemento.

La numerazione dei gruppi della tavola periodica, secondo il formalismo IUPAC, ha accolto parzialmente questa tradizione, non assegnando alcun valore numerico ai gruppi del blocco f, ma assegnando 10 gruppi (da 3 a 12) per i 10 elettroni di valenza degli elementi del blocco d (metalli di transizione).

Tuttavia, proprio per il largo uso della regola dell'ottetto, troverai un comodo strumento nella maggior parte delle tavole periodiche per individuare la 'valenza semplificata' con soli 8 elettroni: solitamente, infatti, per i gruppi 1-2 (blocco s) e 13-18 (blocco p), oltre alla cifra del gruppo, viene riportato anche un numero romano progressivo da I, per il gruppo 1 dei metalli alcalini, ad VIII per il gruppo 18, dei gas nobili (fig. 1.1).

Lewis non solo definì coerentemente la regola dell'ottetto, ma descrisse anche il **formalismo di Lewis**: per ogni elemento gli elettroni di valenza possono essere rappresentati come punti disposti

intorno al simbolo dell'elemento stesso, aggiunti progressivamente fino alla situazione di ottetto, in cui in ogni lato possiede due elettroni, ognuno rappresentante un orbitale s o p (non ci sono distinzioni). La figura 1.1 mostra alcuni esempi.

La regola dell'ottetto, quindi, rappresenta una vera e propria guida per comprendere la formazione dei legami chimici. Gli elementi, infatti, possono **raggiungere l'ottetto** tramite:

- il legame ionico, ottenuto tramite il trasferimento degli elettroni;
- il legame covalente, ottenuto tramite la condivisione degli elettroni;
- il legame metallico, ottenuto tramite la delocalizzazione gli elettroni.

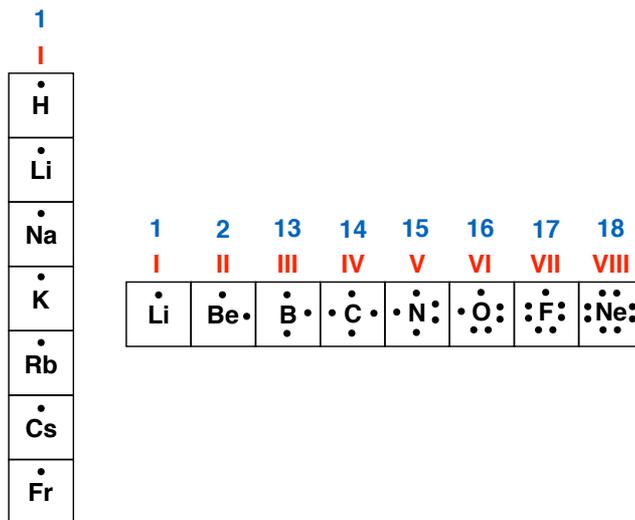


Fig. 1.1 – Formalismo di Lewis per gli elementi del gruppo 1 e del secondo periodo. Secondo la teoria dell'ottetto e il formalismo di Lewis, gli 8 elettroni di valenza vengono disposti intorno al simbolo degli elementi. Oltre al numero arabo, che identifica i gruppi secondo il formalismo IUPAC, è riportato anche il corrispondente numero romano, che identifica la valenza del gruppo secondo la regola dell'ottetto, che ignora completamente gli eventuali elettroni disposti negli orbitali d ed f.

2. I solidi

Come abbiamo già detto per gli elementi, anche i composti si presentano, a temperatura ambiente, in tutti gli stati di aggregazione. Riferendosi ai 3 tipi di legame appena definiti, è dunque possibile classificare i solidi direttamente in base a questi, ottenendo:

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

Anche se noi utilizzeremo questa classificazione nei prossimi paragrafi, tuttavia, in generale, una ulteriore classificazione particolarmente utile è quella che li raggruppa nelle 3 forme principali che possono assumere (fig. 1.2):

- struttura cristallina;
- struttura policristallina;
- struttura amorfa.



Fig. 1.2 – Strutture assunte dai solidi.

Come vedremo nei prossimi paragrafi, per ogni tipo di solido (ionico, covalente, metallico) sono noti esempi per ognuna delle strutture possibili. Classifichiamo qui brevemente le tre strutture dei solidi.

Strutture cristalline

Tutti noi conosciamo una descrizione macroscopica dei cristalli, che si possono trovare intorno a noi nella vita di tutti i giorni (si pensi al sale da cucina o allo zucchero). Ma cosa sono esattamente i cristalli a livello chimico?

I cristalli sono formati da ioni, atomi o molecole, disposti secondo una precisa geometria (detta reticolo), che viene ripetuta all'infinito nel '**reticolo cristallino**' fino a formare strutture macroscopiche.

La struttura base geometrica, che viene ripetuta nel cristallo, è detta **cella elementare**. In questa sede non approfondiremo nel dettaglio i vari tipi di cella elementare, per le quali ti suggeriamo eventualmente un ripasso personale.

Come forse immaginerai, moltissimi composti ionici sono cristallini (vedi il sale da cucina in fig. 1.5), tuttavia, come abbiamo anticipato, non è assolutamente vero che esistono solo cristalli di composti ionici: sono infatti altrettanto comuni cristalli formati esclusivamente da non-metalli e, come vedremo a breve, i metalli stessi, nella forma elementare, assumono essenzialmente una struttura cristallina.

Strutture policristalline

Nelle strutture policristalline **diversi cristalli coesistono in stretto contatto**. Le singole frazioni cristalline all'interno della struttura possono essere:

- formate da elementi diversi, che hanno lo stesso tipo di reticolo;
- formate da forme fisiche diverse dello stesso composto (dette forme polimorfe) oppure dello stesso elemento (dette forme allotropiche. Per alcuni esempi vedi più avanti).

Strutture amorfe

Le strutture amorfe non hanno alcuna periodicità specifica e, pertanto, non hanno una struttura geometrica uniforme.

Generalmente si formano in condizioni particolari (per esempio per rapido raffreddamento fino alla solidificazione di un liquido).

3. Il Legame ionico

Il legame ionico è un **legame di natura elettrostatica** che si forma tra **due ioni di segno opposto**, che a loro volta si sono formati in seguito al trasferimento di uno o più elettroni. Le specie che hanno ceduto elettroni sono detti **cationi** e sono prevalentemente metalli. Le specie che invece acquisiscono elettroni sono detti **anioni** e sono costituite da non-metalli. La maggior parte dei composti formati da cationi di un metallo ed anioni di un non-metallo sono composti ionici.

Nella figura 1.3 sono mostrati alcuni esempi di formazione di composti ionici, descritti tramite il formalismo di Lewis: a seconda degli elettroni di valenza, infatti, gli atomi possono **trasferire 1, 2 o 3 elettroni** (ad esempio, nel caso di Al_2S_3 , dove Al diventa Al^{3+}). Al termine della reazione **entrambi gli ioni raggiungono l'ottetto**, cioè la configurazione elettronica del gas nobile più vicino.

ATTENZIONE:

Mentre per gli anioni non-metallici, il salto verso il gas nobile più vicino è molto semplice da visualizzare (per esempio l'ossigeno, acquistando due elettroni, diventa l'anione O^{2-} , che ha la stessa configurazione elettronica del neon), per i cationi il gas nobile più vicino è quello del periodo precedente (per esempio, il calcio o il potassio, diventano, rispettivamente gli anioni K^+ e Ca^{2+} , con la stessa configurazione elettronica dell'argon, che si trova al termine del periodo precedente). In figura 1.3, quindi, i cationi sono effettivamente riportati nella configurazione ad ottetto completa che, però, è quella del gas nobile del periodo precedente e mai del successivo!

La limitazione sugli scambi degli elettroni (massimo 3) è dovuta a fattori energetici: come abbiamo visto nella Parte C, Unità 4, la ionizzazione di un atomo è una reazione che richiede energia. Solitamente, però, questa richiesta di energia viene nettamente compensata dall'energia rilasciata dalla reazione di formazione del legame ionico.

Tale energia può al massimo arrivare a compensare una seconda ed eventualmente una terza ionizzazione. Sopra i 3 elettroni, infatti, l'energia di ionizzazione richiesta diventa troppo alta da poter essere compensata e, dunque, si raggiunge un limite non superabile.

Le reazioni di ionizzazione, tranne che in casi particolari che non tratteremo, avvengono sempre in **modo concertato**: gli atomi non cedono o acquistano un elettrone per volta, ma piuttosto la reazione coinvolge tutti gli elettroni di valenza in contemporanea. Tutte le specie raggiungono il proprio ottetto in un unico *step*.

Queste ultime due regole empiriche, in effetti, sono meno stringenti, man mano che si scende nella tavola periodica e si hanno i metalli dei blocchi d ed f ed i metalli di post-transizione. Per quest'ultimi, in particolare, si hanno diverse eccezioni alla regola dell'ottetto che incontrerai eventualmente in specifici approfondimenti di chimica!

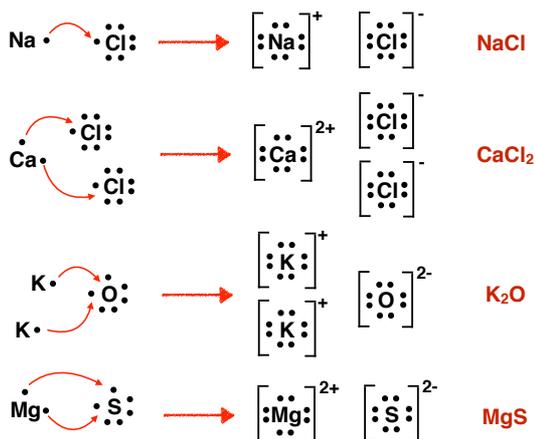


Fig. 1.3 – Formazione di cationi ed anioni tramite uso del formalismo di Lewis e relative formule dei composti ionici derivanti. Le configurazioni ad ottetto che raggiungono gli elementi ionizzandosi sono, rispettivamente, le stesse del gas nobile del periodo precedente per i cationi metallici (ioni positivi), e le stesse del gas nobile al termine del periodo per gli anioni non-metallici (ioni negativi).

Regola empirica per la determinazione della formula dei composti ionici

In figura 1.4 è descritta una regola empirica particolarmente utile per determinare la formula dei composti ionici che si possono ottenere dati due elementi: per prima cosa si ricava la valenza degli ioni in base al loro gruppo di appartenenza: i cationi avranno come carica la valenza stessa, mentre per gli anioni basterà sommare la valenza a -8 per trovare la carica negativa corrispondente (per esempio: l'ossigeno ha valenza VI, quindi si può ricavare la carica del suo anione, O^{2-} , come: $6-8=-2$).

Una volta ottenuti gli ioni, si potrà ricavare la formula del composto ionico corrispondente, semplicemente combinando le due cariche (in valore assoluto), assegnando la carica di uno ione come coefficiente dell'altro ione. Nel caso in cui si ottenga un composto ionico con due coefficienti uguali, questi dovranno essere semplificati ad 1 (per esempio Mg_2S_2 diventa MgS).

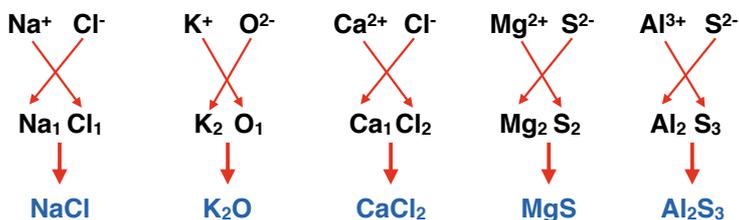


Fig. 1.4 – Regola empirica per la determinazione della formula dei composti ionici.

4. I solidi ionici

Concentriamoci adesso sui solidi ionici. Come abbiamo anticipato, la maggior parte dei solidi ionici assume forme solide cristalline, nei quali gli ioni sono disposti in modo alternato ai vertici di semplici figure geometriche (ad esempio, il cloruro di sodio, $NaCl$, in un cubo, fig. 1.5).

Questa organizzazione spaziale permette di massimizzare l'effetto stabilizzante dato dalla formazione di legami ionici: infatti l'interazione elettrostatica data dalle cariche opposte non riguarda solamente un anione ed un catione, ma anche tutti gli ioni di carica opposta disposti ai vertici immediatamente adiacenti.

Una prova di questo forte effetto stabilizzante si ha nelle elevate temperature di fusione dei solidi ionici, che sono tra quelle più alte fra tutte le sostanze note: possono arrivare a migliaia di gradi centigradi!

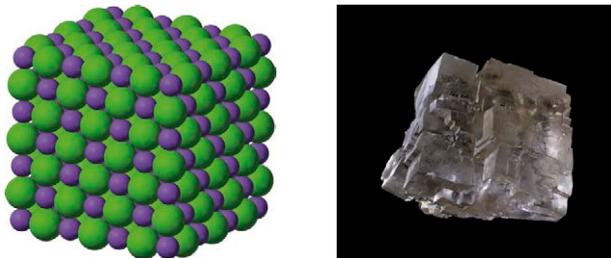


Fig. 1.5 – Struttura schematica cristallina del cloruro di sodio ($NaCl$), a sinistra, e fotografia di un aggregato policristallino di $NaCl$, a destra. Nell'immagine gli anioni Cl^- , più grandi, sono rappresentati in verde, mentre i cationi Na^+ , più piccoli, sono rappresentati in viola. In questa figura è evidente la natura cooperativa del legame in un composto ionico.

I composti ionici:

- come solidi non sono conduttori di **corrente elettrica**;
- come liquidi (cioè allo stato fuso), invece, sono conduttori di **corrente elettrica**; in questo caso, infatti, gli ioni acquisiscono la capacità di muoversi liberamente, seguendo eventuali flussi di carica;
- nelle soluzioni acquose, gli ioni si dissociano completamente (composti solubili) o parzialmente (composti poco solubili: vedi il concetto di prodotto di solubilità, (→ Parte F, Unità 2) e danno soluzioni conduttrici (→ Unità 4).

5. Il legame covalente

In un legame covalente due atomi mettono in condivisione una coppia di elettroni, in modo da cercare di raggiungere entrambi l'ottetto. Gli elettroni che formano il legame dei due atomi, infatti, diventano a tutti gli effetti elettroni attratti da entrambi i nuclei e, dunque, gli elettroni di legame possono essere considerati come facenti parte di entrambi gli atomi.

La figura 1.6, che mostra alcuni esempi di formazione di legami covalenti tramite il formalismo di Lewis: il concetto di compartecipazione viene rappresentato dalla forma geometrica dell'insieme intersezione: i due elettroni appartengono agli insiemi di entrambi gli atomi, ognuno all'ottetto (ricordati che l'idrogeno raggiunge la configurazione elettronica completa con due soli elettroni).

Un'altra importante approssimazione che possiamo fare grazie al formalismo di Lewis, è la trasformazione delle coppie di elettroni in trattini: le coppie di elettroni di non legame, dunque, saranno disposte intorno all'elemento in maniera analoga a come erano disposti gli elettroni secondo il formalismo di Lewis, mentre la coppia di legame sarà nell'asse di collegamento tra i due atomi.

ATTENZIONE:

In tutti gli esempi mostrati fino ad ora, tutti i legami covalenti si formano con un elettrone fornito da ciascun elemento che forma il legame. Questa, in realtà, non è una condizione obbligatoria: i legami covalenti si possono formare anche se un solo atomo fornisce entrambi gli elettroni. In questo caso si parla di **acidi e basi di Lewis** (→ Parte G, Unità 1).

Una vecchia prassi definiva questo tipo di legame covalente come **dativo**. In realtà oggi si sconsiglia di utilizzare questo termine, perché è fuorviante: si può infatti pensare che sia un tipo di legame covalente diverso, quando, in realtà, è assolutamente indistinguibile da tutti gli altri.

I legami covalenti multipli

Il legame covalente si forma solo tra non-metalli, anche dello stesso

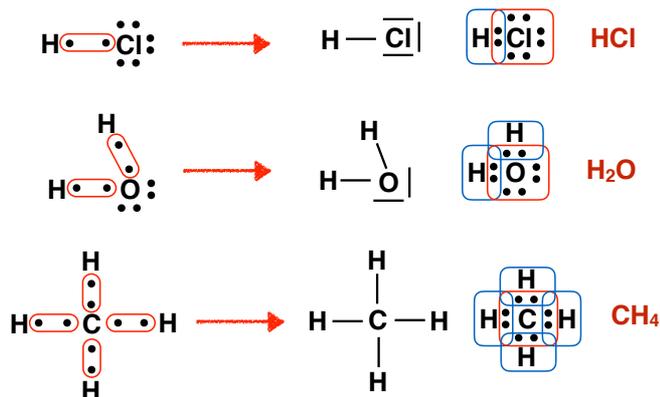


Fig. 1.6 – Formazione di legami covalenti tramite uso del formalismo di Lewis. La forma geometrica dell'insieme intersezione permette di identificare la condivisione degli elettroni che formano un legame covalente. Secondo il formalismo di Lewis le coppie di elettroni possono essere rappresentate da trattini, disposte intorno agli elementi se sono di non legame, oppure nella direzione del legame stesso, se corrisponde alla coppia del legame covalente.

so elemento, tramite la condivisione di 1, 2, 3, 4 elettroni, in modo da poter raggiungere entrambi l'ottetto.

Negli esempi che abbiamo visto fino ad ora abbiamo detto che il legame covalente si forma sempre e solo tramite la compartecipazione di due elettroni. Nei casi mostrati, infatti, si formano più legami covalenti, come, ad esempio, nel metano, dove il carbonio può condividere 4 elettroni con altrettanti atomi di idrogeno. Cosa succede, però se l'ossigeno si unisce al carbonio per formare l'anidride carbonica?

Anche in questo caso si formano comunque quattro legami covalenti, ma ogni atomo di ossigeno si lega contemporaneamente con due legami covalenti: si formano **2 legami covalenti doppi** (fig. 1.7).

I non metalli del primo periodo sono in grado di formare sia legami covalenti doppi che tripli, anche fra due atomi dello stesso elemento. In figura 1.7 sono mostrati alcuni esempi molto chiari.

Evidentemente gli atomi legati da legami doppi e tripli saranno ancora più vicini, con distanze di legame progressivamente inferiori.

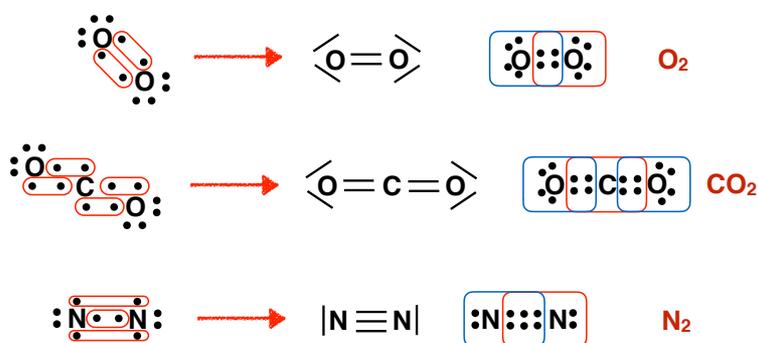


Fig. 1.7 – Formazione di legami covalenti doppi e tripli tramite uso del formalismo di Lewis.

6. I solidi covalenti

I composti covalenti danno tendenzialmente solidi di tipo cristallino, che possono essere sia di tipo reticolare che molecolare:

- nei composti covalenti di tipo reticolare i legami covalenti che connettono i vari atomi si estendono in tutto il solido senza soluzione di continuità e conferiscono una notevole stabilità al composto che si manifesta in temperature di fusione estremamente alte;
- nei composti covalenti molecolari si mantengono invece le singole molecole con le loro caratteristiche. I legami che si formano tra le singole molecole sono sempre di natura elettrostatica (come per gli ioni), ma meritano una descrizione più approfondita (→ Unità 3).

In generale, comunque, sono legami più facili da rompere e per questo motivo le loro temperature di fusione non sono generalmente molto elevate.

Rispetto ai solidi ionici, comunque, i solidi covalenti hanno una maggiore tendenza al polimorfismo e all'allotropia:

- i solidi polimorfici sono solidi che sono formati dalle stesse molecole, ma con una disposizione spaziale diversa;

- i solidi allotropici, invece, sono solidi formati da un unico elemento, ma sempre con una disposizione spaziale diversa.

Sono noti importanti esempi di allotropia. Fra questi quello più importante è certamente quello del **carbonio**, che ha ben 3 forme allotropiche: la **grafite**, il **diamante** (solidi covalenti reticolari) e il **fullerene** (solido covalente molecolare).

Tutte queste molecole sono formate solamente da atomi di carbonio tenuti insieme da legami covalenti, ma con una diversa disposizione spaziale.

In generale:

- i solidi covalenti non conducono, nemmeno fusi;
- solo alcune molecole covalenti sono in grado di ionizzarsi in soluzione acquosa, dando dunque soluzioni conduttrici. Un esempio molto importante sono gli acidi (→ Parte G, Unità 1).

7. Il legame metallico e i solidi metallici

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto come i non metalli possano legarsi tramite il legame covalente. È possibile pensare un meccanismo simile di legame anche per i metalli?

In effetti la situazione non è delle più semplici: per il principio dell'ottetto, tutti i metalli elementari hanno alta tendenza a trasformarsi nei loro cationi corrispondenti, rilasciando i propri elettroni di valenza. Tuttavia, in assenza di non metalli pronti ad accoglierli (che darebbero luogo alla formazione di ioni negativi), per i metalli è impossibile sia condividere che cedere gli elettroni. Come fanno allora gli atomi dei metalli a stare insieme, come in una lastra di ferro o un foglio di alluminio?

Esiste un terzo tipo di legame, utilizzato dai soli metalli che, appunto, è detto **legame metallico**. La sua descrizione, in questo caso, deve partire direttamente dalla struttura cristallina che tutti i metalli presentano ed è mostrata, schematizzata, in figura 1.8.

Nei solidi metallici, gli atomi perdono i propri elettroni di valenza e, una volta divenuti cationi metallici, si dispongono equidistanti su tutto lo spazio del solido, dando una struttura cristallina.

Gli elettroni, però, non potendo essere trasferiti, restano legati alle cariche positive dei cationi anche se, a questo punto, non c'è più alcun legame diretto tra l'atomo di origine ed i propri elettroni: tutti gli elettroni di valenza sono dispersi nell'intero volume del solido.

Proprio per questo motivo i *metalli sono sempre conduttori*, anche in forma solida. I loro punti di fusione, però, sono generalmente meno elevati di quelli dei composti ionici.

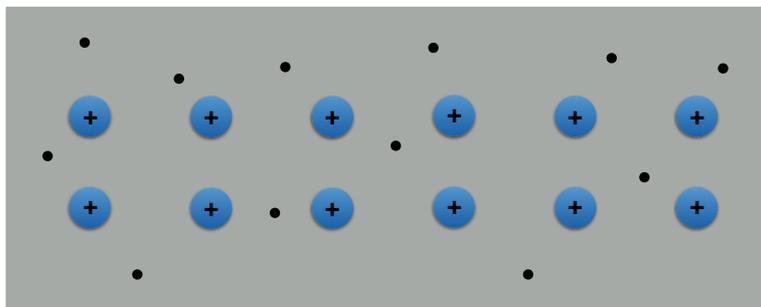


Fig. 1.8 – Schematizzazione della disposizione degli ioni metallici e dei loro elettroni di valenza nel legame metallico. Il modello descritto viene spesso approssimato come un mare di elettroni, di carica negativa generale (in grigio scuro), con gli ioni metallici disposti, come boe, periodicamente a distanze fisse.

Esercizi Unità 1

1. Sapendo che il magnesio (Mg) ha valenza II e l'ossigeno (O) ha valenza VI, che formula avrà il composto ionico?

- A. Mg_2O_2
- B. Mg_2O
- C. MgO
- D. MgO_2

2. Nell'anidride carbonica (CO_2) che tipo di legame covalente si forma tra carbonio e ossigeno?

- A. Legame doppio.
- B. Legame triplo.
- C. Legame singolo.
- D. Legame metallico.

3. Secondo la regola dell'ottetto:

- A. gli atomi mettono a disposizione tutti gli elettroni di valenza, per formare legami.
- B. solo atomi con otto elettroni di valenza possono fare legami.
- C. gli atomi mettono a disposizione solo gli elettroni degli orbitali d e f di valenza per formare legami.
- D. gli atomi mettono a disposizione solo gli elettroni degli orbitali s e p di valenza per formare legami.

4. Il legame covalente:

- A. si forma per la condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi, indipendentemente dall'atomo di provenienza.
- B. si forma tramite la condivisione di un elettrone per ogni atomo che si lega.
- C. si forma tramite il trasferimento di un elettrone fra gli atomi che si legano.
- D. si forma sempre tra metalli e non-metalli.

5. Gli elettroni di valenza, in un legame metallico:

- A. vengono scambiati con gli altri metalli.
- B. vengono delocalizzati fra tutti i cationi metallici.
- C. vengono dispersi nella formazione del solido metallico.
- D. vengono utilizzati per la formazione di composti covalenti.

Unità 2

La costruzione delle molecole

1. Le proprietà delle molecole

Nell'unità precedente abbiamo descritto nel dettaglio l'approccio di Lewis che permise di individuare una serie di regole particolarmente efficaci per l'individuazione dei legami chimici per la costruzione delle molecole.

Lo studio della forma delle molecole è estremamente importante, in quanto non solo permette di scoprire la posizione reciproca degli atomi che le costituiscono, ma anche di comprendere le proprietà chimiche e fisiche delle molecole stesse. Ad esempio lo studio della forma e della connettività di una molecola consente di capire quali tipologie di interazioni intermolecolari potrà dare in fase condensata, quindi anche nello stato cristallino.

Rimandando alla prossima unità lo studio delle interazioni tra molecole, adesso focalizziamoci sullo studio della struttura delle molecole. Inizieremo dal livello pratico-empirico della teoria VSEPR, che, basandosi sui concetti espressi da Lewis, permette appunto di 'disegnare' in modo relativamente semplice le molecole a partire dagli atomi che le formano. Successivamente accenneremo ad alcuni aspetti di chimica-fisica dei legami covalenti, che permettono uno studio più rigoroso, anche se non scenderemo nei dettagli con cui abbiamo spiegato la teoria atomica nella Parte C.

2. La teoria VSEPR

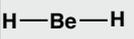
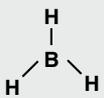
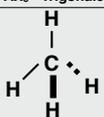
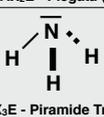
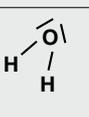
La **teoria VSEPR** è un acronimo inglese per *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, **teoria della repulsione delle coppie di elettroni di valenza**, e venne proposta dai chimici Ronald Gillespie (Canada) e Ronald Sydney Nyholm (Australia), nel 1957. Essi si basarono sulla teoria della valenza di Lewis, espandendosi oltre il concetto di ottetto e, dunque, formulando una teoria più rigorosa e di più ampia applicazione, ancora oggi largamente utilizzata per la semplicità con la quale permette la descrizione della struttura di molte molecole.

Come puoi immaginare dal suo acronimo, è una teoria che si focalizza sulle **coppie di elettroni di valenza**, quindi sul ruolo degli elettroni di valenza posti a due a due. Infatti, in una molecola, tutti gli elettroni isolati sono stati messi in compartecipazione con quelli degli altri elementi nella formazione dei legami covalenti e, dunque, **si hanno solo coppie** di elettroni che possono essere **di legame o di non-legame**. Solo in alcune specie, dette **radicali**, si può incontrare un elettrone spaiato, che però, ai fini dell'applicazione della teoria, si comporta come se fosse una coppia di non-legame (vedi approfondimento).

- Secondo la teoria VSEPR innanzitutto si deve individuare l'atomo centrale della molecola (genericamente definito come A). A, generalmente, è l'atomo che presenta il numero maggiore

di legami con altri atomi. In alternativa, a parità di numero di legami, solitamente si pongono sempre all'esterno delle molecole ossigeno e idrogeno che, dunque, raramente sono atomi centrali. Talvolta la scelta può richiedere un po' di pratica, ma una volta osservati alcuni esempi ti verrà sicuramente spontanea.

- Successivamente si identificano le coppie di legame dell'atomo A con gli atomi X e il numero di coppie di non legame (definite come se fossero un ulteriore atomo E). Si riscrive la formula del composto come AX_nE_m .
- Le coppie di elettroni, indipendentemente dall'essere di legame o di non legame, per il principio della minima repulsione, tendono a disporsi in modo da essere il più distanti possibili. Questo significa che in una molecola le coppie di legame si dispongono secondo delle forme geometriche obbligatorie, assunte a seconda del loro numero ($n+m$), dette formule di struttura delle molecole. Nella seguente tabella riassuntiva sono mostrate quelle principali.

Legami + Coppie di Non Legame	Nessuna Coppia di Non Legame	1 Coppia di Non Legame	2 Coppie di Non Legame
2	 BeH_2 AX_2 - lineare (180°)		
3	 BH_3 AX_3 - Trigonale (120°)	 $SnCl_2$ AX_2E - Piegata (119°)	
4	 CH_4 AX_4 - Tetraedro ($109,5^\circ$)	 NH_3 AX_3E - Piramide Trigonale ($107,8^\circ$)	 H_2O AX_2E_2 - Piegata ($104,5^\circ$)

- Nel caso di $n+m = 2$, la maggiore distanza farà sì che i due atomi si dispongano **linearmente** (180° tra i due legami).
- Nel caso di $n+m = 3$, la molecola assumerà una **forma trigonale**, dove l'angolo tra i legami è di 120° .
- Nel caso di $n+m = 4$ (quattro), la molecola assumerà la tipica forma a **tetraedro**, con angoli di legame di $109,5^\circ$.
- Come si può vedere nell'esempio riportato, per convenzione i legami che vanno sopra il piano nel quale è disegnata la molecola sono rappresentati in grassetto, mentre quelli che vanno al di sotto sono rappresentati in tratteggiato.
- Le molecole che hanno coppie di non legame sull'atomo centrale assumono, come previsto dalla teoria VSEPR, la stessa geometria che avrebbero se avessero solo coppie di non legame. Anche gli angoli dei legami rimanenti restano sempre gli stessi, anche se leggermente schiacciati. Questo è dovuto alla maggiore repulsione esercitata dalla coppia di non legame rispetto a quella di legame. Nel caso delle differenze tra metano (CH_4), ammoniaca (NH_3) e acqua (H_2O) questa differenza è evidente.
- Molecole che hanno doppi o tripli legami possono rientrare nei casi riportati nella tabella. Consideriamo, per esempio l'anidride carbonica CO_2 , che, come mostrato in figura 1.7, è

una molecola lineare, anche se il carbonio dovrebbe avere $n+m = 4$. In questo caso basta approssimare i legami doppi (o tripli), considerandoli come una singola coppia di legame ai fini del calcolo $n+m$. In questo caso, infatti, diventa $n+m = 2$ e, in effetti, la molecola CO_2 risulta lineare.

Vediamo adesso alcune importanti considerazioni sulla teoria VSEPR:

- In questa tabella per la prima volta hai visto dei composti che si formano tramite legami covalenti, ma non possono raggiungere l'ottetto: il boro, per esempio, avendo 3 elettroni di valenza, può formare al massimo 3 legami covalenti con l'idrogeno, arrivando a 6 elettroni condivisi. In effetti il composto BH_3 potrà reagire con basi di Lewis (ad esempio NH_3 , → Parte G, Unità 1) e raggiungere successivamente l'ottetto, ma questo composto è stabile ed esiste anche senza che sia stata rispettata in toto la regola dell'ottetto.
- Non solo. In realtà la tabella che abbiamo mostrato non è completa: come avevamo detto, infatti, l'approssimazione che non considera gli orbitali d (ed f, anche se sono meno importanti) per la formazione di legami covalenti non è sempre valida.

Il caso più comune è quello di uno o due orbitali d messi a disposizione per i legami covalenti: in questi composti, dunque, ci saranno una o due coppie di elettroni in più e, rispettivamente, la **geometria** assunta dalle molecole sarà a **bipiramidale trigonale**, o a **ottaedrica**. Rimandiamo al tuo approfondimento individuale lo studio dei composti e di alcuni esempi.

APPROFONDIMENTO

La teoria VSEPR, nonostante il suo vasto campo di applicazione, ha due limiti particolarmente importanti:

- Non prevede molecole con elettroni spaiati.
Come vedremo nei prossimi capitoli, le reazioni chimiche tra molecole generalmente si verificano tramite il trasferimento di una coppia di elettroni da un legame verso un atomo al legame verso un altro atomo. In altre parole, una volta che si formano i legami covalenti tra atomi liberi, questi tendenzialmente non tornano allo stato originale con elettroni di valenza non accoppiati, in quanto particolarmente sfavoriti a livello energetico. Tuttavia, in condizioni del tutto particolari, si può avere la **rottura omolitica** di un legame covalente con l'ottenimento di atomi con un elettrone spaiato. Questi composti, detti **radicali**, sono altamente instabili e tendono a reagire con altre molecole vicine, causando la formazione di nuovi radicali (fig. 2.1A). Come già detto però, l'elettrone spaiato in queste specie contribuisce a determinare la forma complessiva come se fosse una coppia di non-legame.
- Non spiega il concetto di risonanza.
In molti casi, applicando le regole della teoria VSEPR si possono ottenere due o più formule di strutture assolutamente analoghe, ma caratterizzate da una connettività leggermente diversa. In realtà tutte le strutture equivalenti sono reali e corrispondono ad una **descrizione imperfetta** dovuta alla teoria stessa: la situazione più vicina a quella reale sarebbe una struttura in cui i doppi legami sono delocalizzati a metà fra due o più formule. Per la teoria VSEPR, però, le coppie di legame non sono separabili e, pertanto, l'unico modo per risolvere il problema è usare il concetto di **formule di risonanza**: si disegnano tutte le strutture possibili, separate dalla freccia doppia (\leftrightarrow), che rappresentano gli **ibridi di risonanza** della struttura. La struttura reale sarà una vera e propria media delle strutture proposte. In figura 2.1B puoi osservare un esempio con una molecola particolarmente importante: l'ozono (O_3).

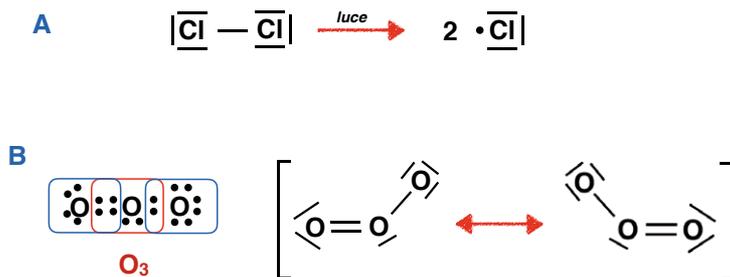


Fig. 2.1 – I limiti della teoria di Lewis. In questa immagine sono raccolti due casi che la Teoria VSEPR non prende in considerazione: la formazione di radicali (A) e le formule di risonanza, come quelle dell'ozono (B).

3. La teoria del legame di valenza (VB)

La **teoria del legame di valenza** (*Valence Bond*, VB) venne formulata da diversi chimici verso la fine degli anni '20, alla luce degli studi che avevano portato alla formulazione del concetto di orbitale (\rightarrow Parte C). Tra questi chimici vi era Linus Pauling, inglese, uno dei più importanti chimici della storia. La teoria dell'orbitale di valenza ha permesso di formulare un **modello di combinazione degli orbitali** per descrivere i legami covalenti che si formano nelle molecole.

Secondo la teoria, *quando si forma un legame covalente, gli orbitali dei due atomi interagenti, che ospitano ognuno un elettrone, si combinano, appunto, creando un nuovo orbitale di legame, unico per entrambi gli atomi*, che corrisponde all'area occupata dagli elettroni di legame (sempre nella definizione quantistica dell'orbitale) nella molecola (fig. 2.2).

Si individuano due tipi di orbitali molecolari, corrispondenti ai diversi tipi di legami covalenti:

- Orbitale di legame σ ('sigma'), fig. 2.2A: gli orbitali di legame σ sono quelli che si formano quando si ha la formazione del primo legame covalente tra due atomi e, disponendo la coppia di elettroni tra i due nuclei, è il più forte dei legami covalenti.

Si ottiene dalla combinazione di due orbitali s, oppure da un orbitale s ed un p_x , oppure tra due orbitali p_x . Questi, infatti, sono gli unici che permettono un approccio lungo l'asse del legame covalente che si sta formando.

- Orbitale di legame π ('pi greco'), fig. 2.2B: gli orbitali di legame π si possono formare solo in presenza di un legame σ e, anche se si formano nella stessa direzione dell'asse del primo legame covalente, si formano esternamente all'asse stesso, lateralmente all'asse di legame. Ne consegue che, se si ha un triplo legame, l'asse internucleare è completamente circondato da orbitali di legame occupati da elettroni di legame.

Evidentemente, **il legame π** è meno forte del legame σ e tende a rompersi con maggior facilità.

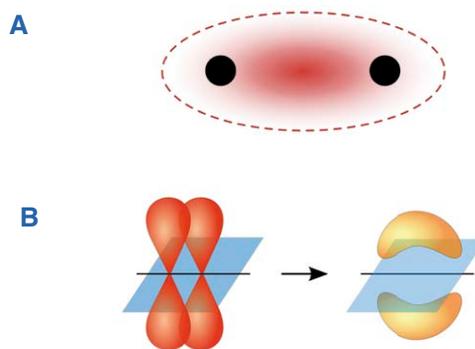


Fig. 2.2 – Gli orbitali di legame σ e π . Gli orbitali di legame σ (A) corrispondono ai legami covalenti più forti, in quanto gli elettroni di legame si dispongono direttamente tra i due nuclei. Gli orbitali di legame π (B), invece, sono meno forti, in quanto localizzati più esternamente. Nell'esempio è riportata la formazione dell'orbitale di legame π a seguito dell'interazione di due orbitali p_z . [CC BY SA-3.0]

4. La teoria dell'orbitale molecolare (MO)

A partire dalla teoria VB, appena descritta, si giunse successivamente ad una serie di nuove teorie del legame, tra cui piuttosto celebre è quella degli **orbitali ibridi**, che qui non trattiamo.

Una ulteriore teoria che ha incontrato maggiore successo è la **Teoria dell'Orbitale Molecolare** (*Molecular Orbital*, MO).

La Teoria MO ha permesso di perfezionare i modelli e, soprattutto, di prevedere con buona precisione se una ipotetica molecola può effettivamente formarsi.

L'orbitale molecolare si basa sul concetto di molecola globale: in una molecola tutti gli orbitali atomici (non sono quelli di valenza, come visto nella teoria VB) si combinano per formare una serie di orbitali molecolari, che appartengono alla nuova molecola e non più agli atomi di partenza. Il riempimento di questi orbitali potrà essere poi completato con tutti gli elettroni dei due atomi, seguendo le solite regole dell'**aufbau** (→ Parte C, Unità 3).

In una molecola biatomica, gli orbitali molecolari riproducono gli orbitali molecolari visti nella teoria di VB, ma per ogni orbitale di legame (σ o π), si forma anche un **orbitale di antilegame**, ad alta energia (indicati come σ^* e π^*). Questi ultimi, essendo meno stabili degli orbitali di legame, durante il riempimento degli orbitali con gli elettroni, **rimangono vuoti**.

Nella figura 1.3 sono mostrati gli orbitali di legame σ e di antilegame σ^* per le due molecole biatomiche più semplici che possiamo immaginare: idrogeno ed elio. Come puoi osservare effettivamente per l'idrogeno viene occupato il solo orbitale di legame e, infatti, la molecola di H_2 è la forma elementare dell'idrogeno. Invece, la molecola He_2 non esiste: infatti l'orbitale di antilegame è occupato e, di conseguenza, non si ha un guadagno netto di energia nella formazione di He_2 . L'elio, infatti, come tutti i gas nobili, esiste sotto forma di atomi isolati, altamente inerti e refrattari a legarsi fra sé o in composti.

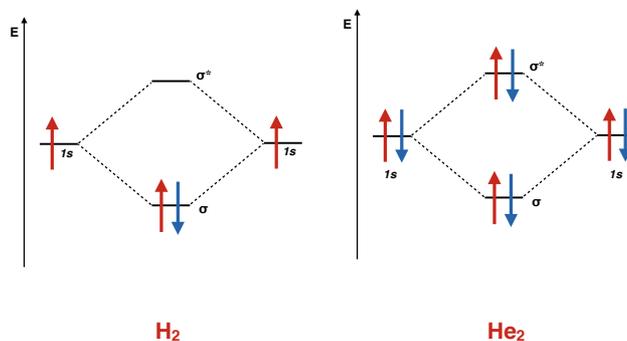


Fig. 2.3 – Il riempimento (aufbau) degli orbitali molecolari (MO) per la molecola H_2 , che esiste, e per la molecola He_2 , che non esiste. Gli MO vengono riempiti esattamente con le stesse regole viste per gli orbitali atomici. Le molecole, però, si formano solo se il numero degli orbitali di legame riempiti supera quello degli orbitali di antilegame eventualmente occupati. La molecola He_2 , infatti, non esiste.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Studia nel dettaglio la teoria VSEPR, analizzando tutte le geometrie, comprese quelle con $n+m > 4$, dove entrano in gioco gli elettroni di valenza dell'orbitale d.
- Studia l'**ibridazione degli orbitali s, p e d**, particolarmente utile in chimica organica.
- Cerca immagini degli orbitali molecolari per alcune molecole. Osservarli notando le differenze fra gli orbitali σ e π di legame e σ^* e π^* di antilegame.

Esercizi Unità 2

1. La teoria VSEPR permette di ricavare la formula di struttura grazie a:

- A. gli orbitali atomici di partenza.
- B. le coppie di elettroni di valenza.
- C. gli orbitali molecolari.
- D. le coppie di elettroni di valenza e di non-legame.

2. In base alla teoria VSEPR, se hai una molecola in cui l'atomo centrale ha 3 coppie di legame e una di non legame, quale geometria avrà la sua formula di struttura?

- A. Tetraedrica.
- B. Lineare.
- C. Piegata.
- D. Piramide trigonale.

3. In base alla teoria VSEPR, se hai molecola con formula di struttura piegata, a quale delle seguenti combinazioni di coppie di legame (X) e coppie di non legame (E) potrà corrispondere?

- A. AX_3
- B. AX_3E
- C. AX_2E_2
- D. AX_2

4. Il legame covalente π :

- A. è un legame covalente che può coinvolgere solo gli orbitali p.
- B. è un legame covalente che può coinvolgere solo gli orbitali s.
- C. è un legame covalente più forte del legame σ .
- D. è un legame covalente raro.

5. Gli orbitali molecolari di antilegame di una molecola:

- A. devono essere sempre pieni, altrimenti la molecola non si può formare.
- B. devono essere almeno in parte vuoti, altrimenti la molecola non si può formare.
- C. si formano solo se una molecola non si può legare.
- D. si formano solo se una molecola si può legare.

Unità 3

La polarità nelle molecole e i legami intermolecolari

1. L'elettronegatività

Nella Parte C, Unità 3 abbiamo definito i concetti di **raggio atomico**, **energia di ionizzazione** e di **affinità elettronica**. Queste proprietà degli atomi variano progressivamente lungo i periodi e i gruppi, ognuna secondo un comportamento specifico, la cui spiegazione può essere sempre fatta risalire alla capacità di un nucleo atomico di trattenere con maggiore o minore forza gli elettroni di valenza.

Ma allora cosa succede quando questi elettroni vengono messi in condivisione tra due atomi?

In base a quanto detto è evidente che i nuclei dei due atomi che formano un legame covalente avranno un diverso effetto attrattivo sugli elettroni e, di conseguenza, questi, pur assegnati al proprio orbitale di legame, si manterranno comunque per un tempo maggiore intorno al nucleo che ha capacità maggiore di attrarli a sé.

Linus Pauling definì questa proprietà come **elettronegatività**, cioè *la capacità da parte di un atomo legato tramite un legame covalente ad un altro atomo di attrarre a sé gli elettroni di legame*.

Tramite la formulazione di alcuni specifici criteri, sono state prodotte delle **scale di elettronegatività**, dove questo parametro è espresso elemento per elemento, con un valore assoluto, senza unità di misura. La scala più nota, ancora oggi, è quella che fu proposta da Pauling stesso e nota, appunto, come **scala di Pauling** (fig. 3.1).

Fra tutti gli elementi si passa dal massimo di 3,98 (approssimato talvolta a 4,0) per il fluoro, al minimo di 0,7 per il francio. I gas nobili che non formano composti non hanno alcun valore di elettronegatività.

L'elettronegatività ha dunque un andamento del tutto analogo all'**energia di ionizzazione** e all'**affinità elettronica** (→ Parte C, Fig. 3.7) diminuisce lungo i gruppi, mentre cresce lungo i periodi. Questo comportamento ha perfettamente senso, se consideriamo che i non-metalli hanno elevata tendenza ad acquisire elettroni, per raggiungere il proprio ottetto.

Ricordiamo, invece che la diminuzione lungo il periodo è dovuta al progressivo aumento dell'effetto schermante, a parità di carica 'effettiva' del nucleo, sugli elettroni di valenza. Poiché questo effetto, così come le dimensioni atomiche, è minimo nei primi periodi, ossigeno, fluoro e cloro saranno gli elementi con maggiore elettronegatività.

2. Il legame covalente polare

Con l'uso delle scale di elettronegatività è possibile quantificare numericamente una differenza di questa proprietà tra elementi diversi che interagiscono: la **differenza di elettronegatività**

Tavola periodica della elettronegatività con utilizzo della scala di Pauling
(giallo = elemento poco elettronegativo, rosso = elemento molto elettronegativo)

Gruppo (verticale)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo (orizzontale)																		
1	H 2,20																	He
2	Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
3	Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,60
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
Lantanoidi	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27		
Attinoidi	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,291		

Fig. 3.1 – Tavola periodica con i valori di elettronegatività secondo la scala di Pauling. [CC BY SA-3.0]

(ΔEN), infatti, permette di ottenere informazioni chiare sul tipo di legame covalente e, di conseguenza, sulle proprietà dell'intera molecola.

Il calcolo della ΔEN di un legame covalente potrà essere semplicemente ottenuto a partire dai valori di elettronegatività, ponendo sempre per primo l'atomo più elettronegativo:

$$\Delta EN = EN_{\text{maggiore}} - EN_{\text{minore}}$$

Vediamo adesso un esempio. Se voglio sapere la ΔEN per l'acido cloridrico, HCl, per prima cosa devo trovare da una qualunque tavola periodica i valori di EN. Avremo:

$$\begin{aligned} EN_{\text{H}} &= 2,20 \\ EN_{\text{Cl}} &= 3,16 \end{aligned}$$

E, dunque, calcolando la differenza di elettronegatività, otterremo:

$$\Delta EN = EN_{\text{maggiore}} - EN_{\text{minore}} = EN_{\text{Cl}} - EN_{\text{H}} = 3,16 - 2,20 = 0,96$$

In uno schema molto utile, ma estremamente semplificato (da non considerare dunque come assoluto, si raggruppano i risultati di ΔEN in quattro grandi aree, cui corrispondono comportamenti diversi da parte dei composti chimici.

- $\Delta EN = 0 \rightarrow$ Legame covalente omopolare

Anche se, come vedremo, alcuni atomi hanno elettronegatività simili, in questa categoria vengono fatti rientrare tutti i **legami covalenti fra elementi uguali**, per esempio H_2 o O_2 . Infatti, per questi, non vi è alcuna differenza di elettronegatività e il legame covalente può essere considerato puro.

- $0 < \Delta EN < 0,5 \rightarrow$ Legame covalente puro
Queste molecole non presentano elevata differenza di elettronegatività e, pertanto, sono considerate covalenti pure. Sicuramente l'esempio più importante di legame covalente puro è quello tra carbonio e idrogeno C-H ($\Delta EN = 0,35$), che è uno dei legami più importanti per la vita e la tecnologia.
- $0,5 < \Delta EN < 1,9 \rightarrow$ Legame covalente polare (fortemente polare se $\Delta EN > 1,0$)
Superata la soglia di 0,5, la differenza di elettronegatività non diventa più trascurabile e, di conseguenza, provoca una maggiore presenza della coppia di elettroni intorno all'atomo più elettronegativo, che comporta una **distorsione dell'orbitale di legame** (fig. 3.2). Si dice che i legami covalenti, in questo caso, sono **polari**, o polarizzati, perché il baricentro delle cariche positive non coincide più con quello delle cariche negative. Si ha una separazione netta di carica che viene detta **dipolo**. I dipoli sono determinati da **cariche parziali**, che hanno quindi un valore sempre inferiore a quello dell'elettrone o del protone, ma che comportano un contributo elettrostatico alle interazioni intermolecolari fra specie costituite da legami covalenti polari che è del tutto assente nelle specie costituite da legami non-polarizzati. Nei prossimi paragrafi vedremo l'importanza di questa proprietà.
- $\Delta EN > 1,9 \rightarrow$ Legame ionico
Se osservi attentamente la figura 3.2B puoi notare come gli orbitali di legame, in un legame covalente polare, comincino a riassumere una forma in cui gli orbitali atomici degli atomi di origine sono di nuovo distinguibili. In realtà questa proprietà aumenta progressivamente con l'aumentare di ΔEN , fino a raggiungere un limite (per $\Delta EN > 1,9$), in cui le due sfere sono separate: gli elettroni ormai non sono in grado di lasciare l'elemento più elettronegativo: ho ottenuto due veri e propri ioni!

In conclusione, il legame covalente puro ed il legame ionico possono essere considerati i due estremi nella descrizione del legame chimico. La polarizzazione crescente, che si può osservare nei legami covalenti al crescere di ΔEN , in effetti, può essere vista come dovuta alla presenza crescente di una percentuale ionica nel legame covalente. Superata la soglia di $\Delta EN > 1,9$ questa diventerà preponderante e comporterà la formazione degli ioni.

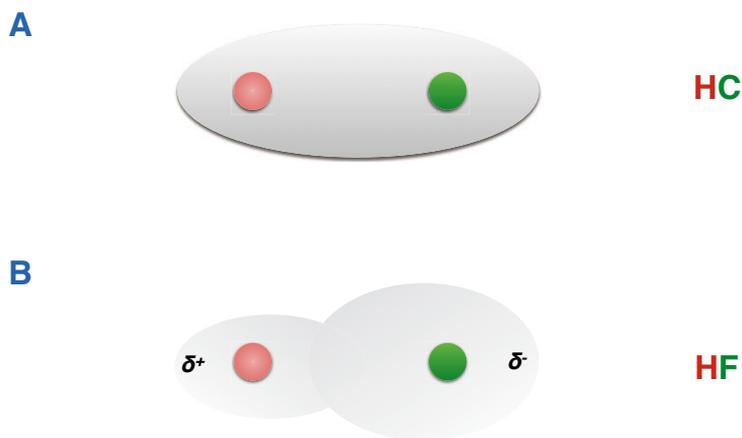


Fig. 3.2 – Confronto tra gli orbitali di legame per un legame covalente puro, HC (A) e per un legame covalente polare, HF (B). Gli elementi più elettronegativi nei due esempi sono a destra. Nel secondo caso si possono immediatamente osservare la differenza netta di simmetria fra i due orbitali. Sono inoltre riportati i dipoli elettrici che si formano nella molecola polare.

3. Molecole polari e apolari

La domanda che dobbiamo porci adesso è: qual è l'effetto della formazione dei dipoli sulle intere molecole? In realtà la risposta a questa domanda non è così semplice come si potrebbe pensare. Ma andiamo con ordine. Innanzitutto le molecole, formate da legami covalenti, sono classificate come:

- apolari, se non presentano una polarizzazione netta al loro interno;
- polari, se invece presentano tale polarizzazione.

Come accennavamo, non basta assolutamente verificare la presenza o meno di legami covalenti polari per stabilire se una molecola sia polare o meno. Infatti, mentre questo è vero per le molecole che sono formate da un unico legame covalente, per tutte le altre andrà considerata la geometria della molecola stessa (che abbiamo imparato ad analizzare con la **teoria VSEPR**, → Unità 2). Si possono individuare 3 tipi di molecole formate da legami covalenti (alcuni esempi sono mostrati in fig. 3.3):

1. le molecole formate da soli legami covalenti omopolari o puri sono **sempre apolari**;
2. le molecole che possiedono più di un legame covalente, ma ne hanno solo uno polare, saranno **sempre polari**. La polarità generale della molecola sarà la stessa dell'asse del legame covalente polare;
3. le molecole che possiedono più di un legame covalente polare, saranno **apolari o polari a seconda della geometria** della molecola stessa.

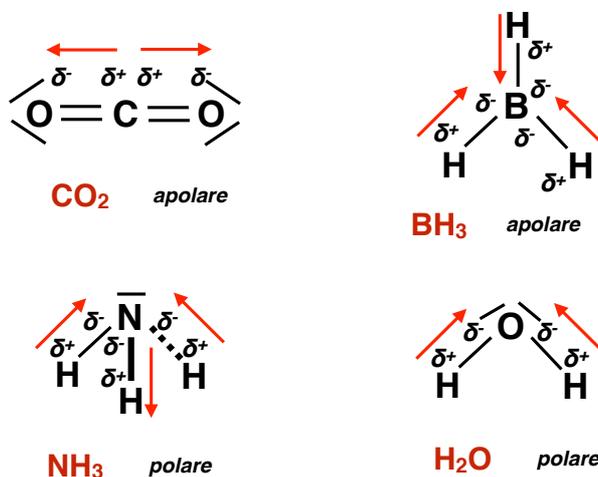


Fig. 3.3 – Mappa dei dipoli e vettori di polarizzazione per alcune molecole covalenti.

Come puoi osservare dagli esempi mostrati in figura 3.3, in questi casi devo considerare dei **vettori polarizzazione**, uno per ogni legame covalente polare, e svolgere una **somma di vettori** per verificare la presenza o meno di una polarizzazione netta: questo significa che molecole formate da legami covalenti polari (come la CO_2), non risultano comunque polari a causa della geometria peculiare della molecola.

4. I legami intermolecolari (deboli)

Il grado di polarità di una molecola è una delle proprietà più importanti della molecola stessa, in quanto ne definisce univocamente le proprietà chimiche e fisiche.

Le interazioni tra molecole vennero studiate dettagliatamente dal fisico olandese **Johannes Diderik van der Waals**, che trovò come tutte le molecole, indipendentemente, dall'essere apolari o polari, stabilissero delle interazioni di tipo elettrostatico che ne permettevano la condensazione e la solidificazione.

Queste interazioni tra molecole sono dette **Legami Intermolecolari** (o interazioni intermolecolari). Sono spesso definiti anche come **Legami Deboli**, in quanto determinano una stabilizzazione energetica del sistema nettamente inferiore rispetto alla formazione di legami covalenti o ionici. I principali legami deboli sono (vedi esempi in fig. 3.4) il **legame ad idrogeno** e i **legami di van der Waals** (a loro volta suddivisi in **legami dipolo-dipolo** e **legami di London**).

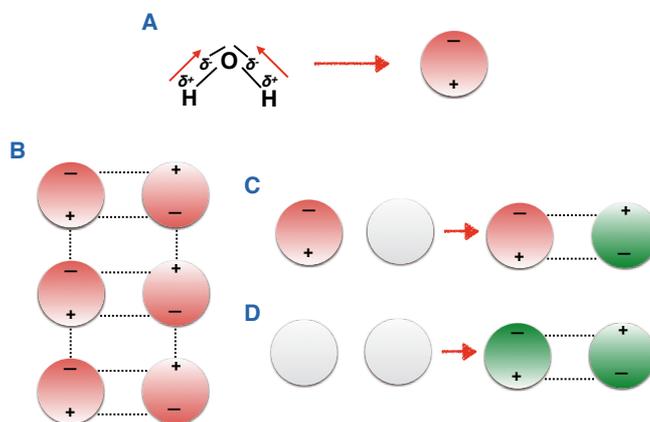


Fig. 3.4 – I legami deboli o intermolecolari. A) Esempio di schematizzazione di una molecola polare in una generica particella con mantenimento dello stesso profilo dipolare. B) Esempio di legame tra molecole polari, dotate dunque di dipoli permanenti. Sono legami deboli di questo tipo i legami deboli dipolo-dipolo. Alcuni reticoli dati da legami ad idrogeno assumono la stessa struttura. C) Esempio di legame debole di London, tra una molecola con dipolo permanente e una con dipolo indotto. D) Esempio di legame debole di London tra due molecole apolari, con formazione di dipoli istantanei, che permettono l'interazione tra gli atomi.

Legami deboli dipolo-dipolo (entrambi permanenti)

Sotto questa categoria vanno tutte le **interazioni deboli** tra molecole polari che hanno dipoli permanenti, come mostrato nell'esempio di fig. 3.4B. I dipoli di molecole diverse, dovuti alla separazione di carica, si allineano testa-coda, creando una vera e propria rete di legami deboli che stabilizza lo stato condensato.

Legami ad idrogeno

Il legame ad idrogeno può essere considerato anch'esso, in prima approssimazione, un legame dipolo-dipolo e *comprende sempre un atomo di idrogeno legato tramite legame covalente polarizzato ad un atomo piccolo ed elettronegativo (tipicamente ossigeno, azoto e fluoro)*.

In questi casi si stabilisce un legame debole tra una molecola donatrice (che ‘porta’ l’atomo di idrogeno ed un accettore (che possiede una coppia di elettroni di non-legame), secondo una geometria lineare $D-H \cdots |A$. Accettori e donatori possono essere la stessa molecola (per esempio nell’acqua liquida il reticolo di legami deboli che si forma è proprio tutto dato da legami ad idrogeno, \rightarrow Unità 4), oppure molecole diverse. Per esempio, se prendiamo H_2O e HCN , tra le molecole si formerà un legame ad idrogeno con la seguente interazione:



I legami ad idrogeno tra molecole polarizzate possono formare reticoli del tutto analoghi a quelli mostrati in fig. 3.4B.

Cosa hanno di così speciale i quattro atomi specifici che abbiamo utilizzato per definire i legami ad idrogeno? In effetti questi sono davvero unici:

- come sappiamo l’idrogeno possiede un unico elettrone. Questo significa che è l’unico atomo che, quando forma un legame ionico, forma un catione che non ha alcun elettrone più interno (di *core*), ma è un semplice protone, praticamente esposto all’ambiente esterno. Ma questo significa anche che, se forma un legame covalente fortemente polarizzato (come nel nostro caso), in cui l’elettrone si trova molto più vicino all’altro atomo più elettronegativo, allora nel dipolo positivo che si forma il baricentro della carica positiva coinciderà in pratica con il protone;
- la scelta quindi dell’accettore deve obbligatoriamente ricadere su atomi fortemente elettronegativi, che hanno una coppia di non legame e sono sufficientemente piccoli da poter anch’essi massimizzare il dipolo negativo rendendolo compatibile con quello positivo.

Questo tra l’altro spiega perché l’azoto, che ha $EN = 3,04$ può formare legami ad idrogeno, mentre il cloro, che ha $EN = 3,16$ (e dunque è più elettronegativo) non può comunque formarli: è un atomo che ha troppi elettroni interni ed è troppo grande per sviluppare dipoli così marcati.

Ricapitolando: le molecole che possiedono un legame covalente polarizzato tra un atomo di idrogeno ed uno fra N , O , F , formano dei dipoli con una carica elettrica particolarmente grande. Questi dipoli, interagendo con quelli di altre molecole simili (o identiche) sono in grado di formare dei legami intermolecolari ad idrogeno, che saranno molto più forti dei classici legami dipolo-dipolo.

Sono note alcune molecole semplici in grado di formare legami ad idrogeno, tra queste quelle che si formano per semplice reazione tra idrogeno e gli elementi N , O , F , cioè l’ammoniaca, NH_3 , l’acqua H_2O , e l’acido fluoridrico, HF .

L’analisi delle temperature di ebollizione di questi composti può essere, così come le temperature di fusione per i solidi, un’ottima misura della forza dei legami: come si può vedere nella seguente tabella, le tre specie hanno una tendenza nettamente maggiore a stare in fase condensata rispetto a quelle che, con la stessa formula, le seguono solo di un periodo nella tavola periodica, ma non possono però formare legami ad idrogeno:

	NH_3 (V)	H_2O (VI)	HF (VII)
T_{eb} ($^{\circ}C$)	-33	100	19
	PH_3 (V)	H_2S (VI)	HCl (VII)
T_{eb} ($^{\circ}C$)	-88	-61	-85

In realtà, oltre agli esempi appena citati, ci sono moltissime altre molecole che sfruttano i legami ad idrogeno, in quanto più forti degli altri legami deboli, ma non forti come i legami chimici

propriamente detti: per esempio le **molecole biologiche!** Gli acidi nucleici (DNA e RNA) e le proteine sono macromolecole tenute assieme da legami ad idrogeno intramolecolari (tra punti diversi della stessa macromolecola) e intermolecolari (tra macromolecole diverse). Quindi il legame ad idrogeno, che caratterizza anche l'acqua, a pieno titolo può essere considerato il 'legame della vita'.

Legami di London (dipoli indotti)

Come fanno anche le molecole apolari a raggiungere uno stato condensato, liquido o solido? Il chimico americano **Fritz London** studiò i meccanismi di interazione tra queste individuando un tipo di legame specifico, sempre di natura elettrostatica, che in suo onore prese il nome di **legame di London**.

Le molecole apolari, infatti, come tutte le molecole, hanno una continua circolazione istantanea degli elettroni all'interno dei propri orbitali di legame. **Istante per istante**, però, la distribuzione degli elettroni può risultare non completamente mediata in tutta la molecola e si possono dunque avere piccoli accumuli di elettroni in alcune specifiche aree che, di conseguenza, daranno origine a deboli dipoli positivi e negativi.

Questi **dipoli**, per la stessa natura della loro origine sono assolutamente **temporanei**: in ogni istante si avrà una nuova disposizione degli elettroni e la situazione cambierà. Tuttavia London individuò una proprietà molto importante: *le molecole sono in grado di influenzare la distribuzione dei dipoli in molecole adiacenti*.

Questa importantissima caratteristica fa sì che, anche se le molecole cambiano continuamente la disposizione dei propri elettroni, anche tutte le molecole adiacenti le cambiano contemporaneamente, permettendo la formazione di legami relativamente stabili a bassa temperatura, anche nelle molecole completamente apolari: i legami di London.

In generale si identificano 2 legami deboli di London.

- Legame dipolo permanente-dipolo indotto: un dipolo permanente può polarizzare una molecola apolare. La coppia di dipoli così formati produce un legame intermolecolare debole, come mostrato in fig. 3.4C.
- Legame dipolo indotto-dipolo indotto: è il legame più debole di tutti, ma è sempre presente e diviene sempre più forte via via che aumentano le dimensioni molecolari. Come abbiamo detto, permette comunque anche alle molecole apolari di raggiungere lo stato liquido e quello solido. Un esempio schematico è mostrato in fig. 3.4D.

5. Un confronto tra i tipi di legami

Al termine della nostra carrellata sui principali tipi di legami atomici e dei legami intermolecolari, possiamo riassumere quanto detto tramite un'interessante analisi delle energie in gioco (in media) in ognuno dei legami osservati, confrontando le energie di rottura per 1 mol di molecole legate.

Legami chimici	Energia di rottura (kJ/mol)
Ionico	≈400
Covalente	≈400
Metallico	≈40-120
Legami intermolecolari	Energia di rottura (kJ/mol)
ad idrogeno	≈20-40
di van der Waals	≈1-10

Esercizi Unità 3**1. Un legame covalente puro:**

- A. deve avere una differenza di elettronegatività nulla.
- B. deve avere una differenza di elettronegatività minima ($< 0,5$).
- C. deve avere una differenza di elettronegatività superiore a 1,0.
- D. è sempre polare.

2. Le molecole formate da legami covalenti polari, i cui vettori polarizzazione danno una somma nulla:

- A. sono apolari.
- B. sono polari.
- C. sono polari, ma con minore polarizzazione.
- D. sono apolari, ma con scarsa polarizzazione.

3. I legami dipolo-dipolo permanenti:

- A. si formano solo quando le molecole passano in uno stato condensato.
- B. si formano tra dipoli di segno opposto in molecole polari contenenti H, N, O, F.
- C. si formano tra dipoli di segno opposto in molecole apolari diverse.
- D. si formano tra dipoli di segno opposto in molecole polari.

4. I legami di London diventano dominanti:

- A. solo in seguito all'interazione tra dipoli permanenti.
- B. quando almeno una delle due molecole che interagiscono è apolare.
- C. quando almeno una delle due molecole che interagiscono è polare.
- D. solo tra molecole apolari.

5. Classifica correttamente secondo la forza esercitata, da maggiore a minore, i legami intermolecolari:

- A. di London; ad idrogeno; dipolo permanente – dipolo permanente.
- B. ad idrogeno; di London; dipolo permanente – dipolo permanente.
- C. ad idrogeno; dipolo permanente – dipolo permanente; di London.
- D. dipolo permanente – dipolo permanente; ad idrogeno; di London.

Unità 4

Le proprietà delle soluzioni

1. L'acqua: una sostanza unica

Nell'unità precedente abbiamo visto rapidamente come l'acqua sia uno dei composti che possono formare legami ad idrogeno, senza dare particolare rilievo al suo ruolo. In realtà **l'acqua è il composto 'perfetto' per dare legami ad idrogeno**: innanzitutto ha la polarizzazione 'migliore' dei tre elementi in grado di formare i legami, in quanto sostanzialmente più grande di NH_3 , ma non grandissima come in HF . Inoltre, fra i tre, è l'unico che può arrivare a formare **ben 4 legami ad idrogeno** (fig. 4.1), in quanto l'ossigeno ha due coppie di non-legame disponibili.

Nei fatti, fra tutti i milioni di composti noti, l'acqua è l'unico composto che ha caratteristiche chimiche e fisiche uniche e peculiari, cui nessun altro può assomigliare. Non è evidentemente un caso, per esempio, che la vita si sia potuta sviluppare sulla Terra, dove le temperature consentono il mantenimento di acqua liquida per gran parte dell'anno.

Vediamo, una per una, le proprietà che rendono così unica l'acqua, partendo dalle sue principali **proprietà fisiche**.

L'acqua in forma solida è meno compatta dell'acqua nella forma liquida

Questa proprietà è unica fra tutte le sostanze conosciute! Osserva attentamente la figura 4.1. Se provi ad immaginare un reticolo che continui a partire da ogni singola molecola d'acqua, tramite la formazione di nuovi legami ad idrogeno, allora il ghiaccio (nome dell'acqua allo stato solido) presenterà inevitabilmente una serie di spazi vuoti. Nell'acqua liquida, invece, questa struttura a reticolo non è ancora formata completamente e alcune molecole sono ancora in grado di spostarsi all'interno del reticolo, occupando in parte anche questi spazi vuoti, e, di conseguenza, diminuendo il volume globale, a parità di materia. L'acqua, dunque, è l'unica sostanza, in cui la densità della forma liquida è maggiore di quella della forma solida. In effetti una conseguenza di questa proprietà, che noi diamo sempre per scontata, ma che in realtà è stata fondamentale per la formazione e il mantenimento della vita, è che nei bacini d'acqua terrestri (laghi, fiumi, mari), durante l'inverno l'acqua comincia a congelarsi sempre dalla su-

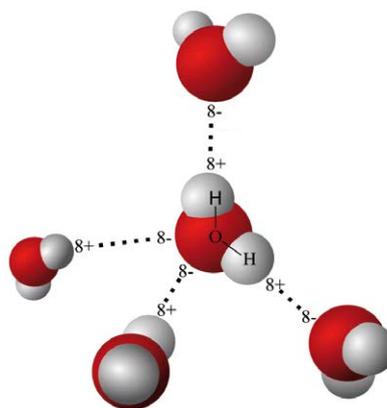


Fig. 4.1 – Legami ad idrogeno di una molecola d'acqua. [CC BY SA-3.0]

perficie e, lo strato di ghiaccio avendo densità minore galleggia sulla fase liquida impedendo il congelamento, a profondità diverse, dell'intera massa (in profondità le acqua non congelano mai).

Tensione superficiale

La **tensione superficiale** è una proprietà dovuta all'attrazione subita dalle molecole localizzate sulla superficie di un liquido che sono attratte da quelle che si trovano all'interno dello stesso. Essa tende a modificare la forma del liquido, riducendo al minimo la superficie di contatto con l'esterno ed è tanto maggiore quanto più forti sono le interazioni nella fase condensate. Evidentemente questo spiega come mai nell'acqua il suo effetto sia molto elevato. La conseguenza diretta di questa proprietà è la tipica forma sferica delle gocce d'acqua: infatti, lungo la sua superficie sussistono solamente legami ad idrogeno rivolti verso l'interno del liquido e questo basta a far sì che la superficie si 'contragga' in modo da averne la quantità minore possibile disponibile verso l'esterno. La tensione superficiale dell'acqua è sfruttata ad esempio anche da alcuni insetti che sono in grado di muoversi sulla sua superficie senza "affondare".

Capillarità

La **capillarità** è un fenomeno che si verifica in tubi particolarmente piccoli, se questi sono in grado di 'bagnarsi', cioè di interagire con molecole del liquido, quali quelle dell'acqua.

In questi tipi di tubi, se il diametro è sufficientemente piccolo, si ha la risalita di piccole quantità di acqua lungo le superfici del tubo stesso, al di sopra del livello del liquido, creando un tipico profilo **concavo** (verso l'alto), detto **menisco**. Anche in questo caso il fenomeno è dovuto alla elevata capacità dell'acqua di formare legami deboli, con la superficie del tubo.

La capillarità è utilizzata in natura per il trasporto di acqua da parte degli organismi viventi (per esempio nelle foglie delle piante), ma trova numerose applicazioni tecnologiche anche nella chimica di laboratorio.

2. Le soluzioni acquose: il campo d'azione dell'acqua e i suoi limiti

Le proprietà chimiche dell'acqua la rendono il solvente più importante tra quelli noti, tanto che è spesso definita il **solvente universale**. Prima di approfondire le caratteristiche dell'acqua come solvente, definiamo alcuni termini fondamentali per descrivere le soluzioni:

- una soluzione è un miscuglio omogeneo (quindi con un'unica fase) di due o più sostanze;
- la sostanza presente in quantità maggiore è detta solvente; nelle soluzioni liquide il solvente è sempre liquido;
- le sostanze (o la sostanza) presenti in modo minore sono dette soluti.

I soluti possono essere **solidi**, **liquidi** o **gassosi**. Affinché si formi una **soluzione** (quindi di un'unica fase, come abbiamo scritto), si devono **sciogliere** nel solvente, quindi interagire e stabilire legami con questo, secondo un processo detto di **solvatazione**.

La solvatazione

La solvatazione, infatti, prevede che il solvente interagisca con i soluti formando nuovi legami deboli soluto-solvente e rompendo le interazioni soluto-soluto che caratterizzano sempre le fasi condensate e che sono assenti quindi solo se il soluto è una specie gassosa.

La rottura dei legami richiederà una certa quantità di energia e, evidentemente, sarà possibile solamente se l'energia richiesta sarà successivamente bilanciata da un nuovo assetto: l'acqua riesce ad essere un solvente così forte proprio perché riesce a formare un sufficiente numero di nuovi legami deboli, che stabilizzano la soluzione. Solo nel caso in cui tali legami non si possano formare (per esempio se la soluzione è **satura** (→ Parte F, Unità 2), oppure se la sostanza non è in grado di interagire con l'acqua), allora il solvente non sarà in grado di solvatare la sostanza aggiunta.

Quando affermiamo che l'acqua è un solvente universale, dunque, intendiamo dire che ha un potere solvatante estremamente forte: è in grado cioè di formare un elevato numero di legami dipolo-dipolo (o a idrogeno) con praticamente tutte le sostanze polari note, fornendo dunque un contributo energetico determinante per il loro scioglimento.

Le uniche sostanze con cui l'acqua non può interagire, infatti, sono le sostanze apolari. Tutti noi abbiamo ben chiaro cosa succede in questi casi, per esempio con l'aggiunta di olio in acqua: le due soluzioni non interagiranno affatto, disponendosi l'una sull'altra.

È dunque possibile utilizzare l'acqua come solvente per moltissime molecole (ioniche, polari ecc.), ma non per quelle apolari, per le quali si dovrà inevitabilmente ricorrere a diversi solventi, quali benzene o acetone, ad esempio, che sono anch'essi molecole apolari.

Vale infatti in questo caso una massima che era già nota agli alchimisti medievali: *similia similibus solvuntur*, che, in latino, significa: **'il simile scioglie il simile'**.

Gli elettroliti

Qual è il comportamento delle soluzioni acquose rispetto all'elettricità?

In realtà l'acqua pura non è in grado di condurre l'elettricità; tuttavia, se durante il processo di solvatazione, vengono liberati degli ioni (che hanno cariche elettriche nette), allora la soluzione acquosa ottenuta sarà conduttrice.

Le sostanze che in acqua liberano ioni sono dette **elettroliti**. Gli elettroliti possono essere forti o deboli, a seconda della loro tendenza a liberare ioni in soluzione. Vedremo nel dettaglio questo comportamento nei prossimi esempi.

Classi di solidi in acqua

Osserviamo adesso nel dettaglio il comportamento di alcune classi di sostanze che interagiscono con l'acqua:

Solidi ionici (elettroliti forti) → dissociazione

I solidi ionici generalmente si sciolgono molto bene in soluzioni acquose, secondo una reazione, detta di **dissociazione**, che libera gli ioni che formano il composto ionico. Per esempio:



L'acqua si dispone intorno ad ogni ione con il dipolo opposto alla carica dello ione stesso, formando una **sfera di solvatazione**, come mostrato in figura 4.2. Evidentemente, anche se non è mostrato in figura, questo porterà alla formazione di una sfera ancora più grande intorno alla prima, con le molecole d'acqua orientate in modo da dare interazioni dipolari e ponti di idrogeno con le molecole di acqua della prima sfera. Ci sarà anche una ulteriore sfera e così via, fino a che l'effetto orientante dello ione non diventa trascurabile.

L'unico limite, dunque alla capacità dell'acqua di sciogliere composti ionici è la quantità di quest'ultimi: superato un certo limite, infatti, le sfere di solvatazione diventeranno così tante da arrivare a toccarsi e influenzarsi a vicenda fino a che, non potendo più formare un numero sufficiente di legami deboli per bilanciare la rottura dei legami ionici, il processo di solvatazione non potrà più continuare per nuove molecole aggiunte. Infatti, l'aggiunta di ulteriori quantità di solidi ionici, in questo caso, porterà alla **precipitazione** del solido sul fondo della soluzione, senza alcuna interazione fra questo e la soluzione. Approfondiremo questo comportamento con la definizione del **prodotto di solubilità** (→ Parte F, Unità 2).

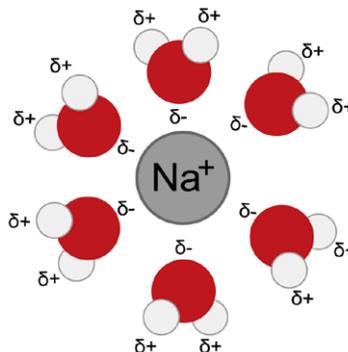
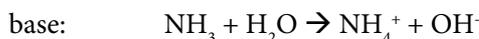
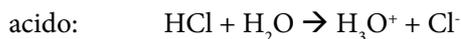


Fig. 4.2 – La prima sfera di solvatazione per il catione Na^+ .

Acidi e basi (elettroliti forti e deboli) → ionizzazione

Nella Parte G, Unità 1 descriveremo nel dettaglio le proprietà di acidi e basi, che sono composti importantissimi per la chimica. In questa sede precisiamo che gli acidi e le basi, secondo la **teoria di Brønsted e Lowry**, sono molecole covalenti polari che, in soluzione, possono cedere o acquisire uno ione H^+ , secondo i seguenti meccanismi, detti di **ionizzazione**, perché portano alla formazione di ioni:



Acidi e basi, dunque, sono tutte **sostanze elettroliti**, in grado quindi di rilasciare ioni in soluzione. Tuttavia, alcuni di questi, non si ionizzano completamente, ma solo parzialmente. In questo caso si parla di acidi e basi deboli, o, più in generale, di **elettroliti deboli**. Quando abbiamo acidi e basi forti che si dissociano completamente in acqua abbiamo invece **elettroliti forti**.

Molecole polari (non elettroliti) → scioglimento

Molecole polari, come il saccarosio, il comune zucchero da cucina, vengono commercializzate in forma cristallina, dove, ovviamente, le molecole dello zucchero sono legate da legami intermolecolari tra dipolo-dipolo e ponti di idrogeno. L'acqua è in grado di rompere tutti i legami intermolecolari, formando nuovi legami intermolecolari. Durante questa operazione il **cristallo si scioglie** e vengono liberate le singole molecole polari, che si legano all'acqua.

Poiché non si ha la formazione di nessuno ione, queste sostanze **non sono elettroliti** e, di conseguenza, le loro soluzioni non sono conduttrici.

Molecole apolari (non elettroliti) → nessuna interazione

Come abbiamo accennato, sono le uniche molecole per le quali non vi è alcuna interazione con l'acqua in cui non possono quindi sciogliersi.

3. Le misure di concentrazione: molarità e molalità

La misura della **concentrazione**, cioè della *quantità di soluto disciolto nel solvente*, è uno dei parametri più importanti da conoscere in una reazione chimica, in quanto permette, una volta

note le **componenti cinetiche e termodinamiche della reazione** (→ Parte F), di prevederne le quantità in gioco.

La concentrazione di una soluzione può essere misurata in diversi modi, ognuno dei quali espressione diversa del concetto sopra espresso. In generale ci si può riferire alle caratteristiche macroscopiche della soluzione (basandosi su massa e volume delle sostanze), oppure a quelle microscopiche (basandosi sulle moli).

Un esempio di concentrazione misurata con grandezze macroscopiche è la percentuale di peso su volume:

$$\%_{p/V} = [p_{\text{soluto}} \text{ (g)} / V_{\text{solvente}} \text{ (ml)}] \cdot 100$$

Allo stesso modo si possono ottenere concentrazioni percentuali peso su peso e volume su volume.

Un'interessante unità di misura, soprattutto per individuare inquinanti alimentari o dell'ambiente, sono le **parti per milione (ppm)**. Anche in questo caso, come visto nella definizione del concetto di **mole**, con ppm si intende una "quantità utile" di materia, in cui considero una parte su un milione (ad esempio 1 atomo ogni milione, o un chiodo ogni milione). In particolare ci si può riferire a mg o μl di sostanze, dove, rispettivamente, le ppm saranno calcolati rispetto ad un milione di mg o μl . Possiamo anche scrivere:

$$\text{ppm} = m_{\text{soluto}} \text{ (mg)} / [m_{\text{solvente}} \text{ (mg)} \cdot 10^6]$$

$$\text{ppm} = V_{\text{soluto}} \text{ (\mu l)} / [V_{\text{solvente}} \text{ (\mu l)} \cdot 10^6]$$

Molto più importanti, però le definizioni di concentrazione che si riferiscono alle quantità microscopiche, cioè alle moli.

Molarità (concentrazione molare) → M

È il rapporto di concentrazione tra le moli di soluto e **1 l di soluzione**.

Si indica con la lettera **M**, oppure con la formula chimica del soluto fra due parentesi quadre (ad esempio: $M_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+]$)

$$M = n_{\text{soluto}} \text{ (mol)} / V_{\text{soluzione}} \text{ (l)}$$

L'unità di misura della concentrazione molare, **mol/l**, è spesso espressa direttamente come '**molare**' (**M = mol/l**).

Vediamo un esempio pratico: quale concentrazione molare di ioni Ca^{2+} e Cl^- ottengo se scioglio 15 g di cloruro di calcio (CaCl_2) in 350 ml di acqua?

Innanzitutto raccogliamo i nostri dati, convertendo eventualmente i dati nelle unità di misura della definizione fornita (nel nostro caso dobbiamo trasformare il volume in l):

$$\begin{aligned} m_{\text{sale}} &= 15 \text{ g} \\ V_{\text{soluzione}} &= 350 \text{ ml} = 0,35 \text{ l} \\ MM_{\text{sale}} &= [40,08 + (2 \cdot 35,45)] \text{ g/mol} = 111 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Per prima cosa, possiamo ricavare le moli corrispondenti al peso di cloruro di calcio (se i prossimi passaggi non ti tornano, ripassa: → Parte B, Unità 3):

$$n_{\text{sale}} = m_{\text{sale}} / MM_{\text{sale}} = 15 \text{ g} / (111 \text{ g/mol}) = 0,14 \text{ mol}$$

Noi sappiamo che in acqua, il solido ionico CaCl_2 , si dissocia completamente per dare gli ioni corrispondenti, stabilizzati tramite legami deboli con il solvente stesso:



Ne consegue che, una volta trovate le moli iniziali di CaCl_2 , queste corrisponderanno esattamente alle moli di ioni calcio, mentre le moli di ioni cloro saranno il doppio.

Noi procederemo calcolando la concentrazione molare per lo ione calcio, che, come abbiamo detto, si indica per prassi $[\text{Ca}^{2+}]$. Una volta trovata questa ricaveremo semplicemente anche la concentrazione $[\text{Cl}^-]$, che sarà il doppio dell'altra.

Per ricavare $[\text{Ca}^{2+}]$, dunque, basta considerare semplicemente il rapporto tra moli e volume:

$$M_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] = n_{\text{Ca}^{2+}} / V_{\text{soluzione}} = 0,14 \text{ mol} / 0,35 \text{ l} = 0,40 \text{ mol/l} = 0,40 \text{ M}$$

E, di conseguenza, avremo:

$$[\text{Cl}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 0,4 \text{ M} = 0,8 \text{ M} = 0,8 \text{ mol/l}$$

Molalità (concentrazione molale) → m

È il rapporto di concentrazione tra le moli di soluto e 1kg di soluzione.

Si indica con la lettera **m** ed è molto diversa dalla molarità: infatti, la molalità può variare solo per variazioni del soluto!

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Esercitati e trova esempi particolari di calcoli di concentrazione, soprattutto con la molarità.
- Studia il concetto di **frazione molare**.
- Prova a ripassare altre importanti proprietà dell'acqua, come le **proprietà colligative**, tra cui l'**osmosi**.

Esercizi Unità 3

1. Una massa di acqua liquida, solidificandosi:

- diminuisce il proprio volume.
- aumenta il proprio volume.
- perde alcuni legami ad idrogeno.
- assume una forma più compatta.

2. L'acqua è il solvente polare per eccellenza, pertanto:

- può sciogliere ogni tipo di molecola polare e apolare.

- B. può sciogliere la maggior parte delle molecole polari, ma non quelle apolari e i composti ionici.
- C. può sciogliere la maggior parte dei composti ionici, ma non le altre molecole
- D. può sciogliere le molecole polari, in grado di ionizzarsi, ma non quelle apolari e i composti ionici.

3. I solidi ionici, in acqua:

- A. si sciolgono completamente, ma solo se si possono formare le opportune sfere di solvatazione intorno agli ioni.
- B. si sciolgono completamente.
- C. si sciolgono parzialmente, ma solo se si possono formare le opportune sfere di solvatazione intorno agli ioni.
- D. si sciolgono parzialmente.

4. Il saccarosio, in acqua:

- A. si scioglie completamente, dissociandosi in ioni.
- B. non si scioglie.
- C. si scioglie parzialmente, dissociandosi in ioni.
- D. si scioglie, ma senza rilasciare alcuno ione.

5. Se ho una soluzione acquosa di bromuro di potassio (KBr) con concentrazione $[K^+] = 0,71M$ e ne prelevo 248 ml, che quantità ho prelevato?

- A. 0,003 mol
- B. 176 mmol
- C. 0,003 mmol
- D. 0,0176 mol

Parte E – Reattività e nomenclatura

Nelle **Parti C e D** ci siamo focalizzati sulle pietre portanti della chimica: l'atomo, la tavola periodica, le proprietà chimiche e fisiche periodiche, i legami tra atomi e tra molecole. Dopo questo lungo percorso, siamo adesso perfettamente in grado di fare un passo avanti e provare a vedere cosa succede quando gli atomi formano o rompono legami chimici. In questo capitolo, dunque, ci focalizzeremo sui legami e la reattività: descriveremo brevemente i vari tipi di reazioni possibili e passeremo poi in rassegna le principali classi di composti chimici inorganici. Accenneremo anche alle regole che i chimici si sono dati per nominare i suddetti composti, secondo la nomenclatura chimica. Tutto questo senza mai dimenticare l'origine delle proprietà di ogni elemento: gli orbitali atomici e in particolare gli elettroni di valenza.

COSA DOVRESTI GIÀ SAPERE

Il modello atomico di Bohr e il concetto di orbitale atomico

La tavola periodica e il suo aufbau (riempimento)

Le proprietà periodiche

I legami chimici

I legami intermolecolari

Le soluzioni e il ruolo dell'acqua come solvente

Unità 1

Le principali reazioni chimiche

1. Una semplice classificazione delle reazioni

Come abbiamo detto più volte, i composti chimici noti sono moltissimi. Evidentemente, poiché molti di questi possono essere ottenuti in modi diversi, a partire eventualmente da reagenti diversi, le reazioni chimiche note sono molte di più di queste. Una simile moltitudine di possibilità potrebbe far pensare che la classificazione delle reazioni sia molto complessa. In realtà, come vedrai nei prossimi paragrafi e nella Parte G, le classificazioni sono sempre molto semplici, con un numero piuttosto limitato di categorie.

Iniziamo definendo una delle classificazioni più semplici, molto comunemente utilizzata nella Scuola Superiore, in cui ogni tipo di reazione viene fatta rientrare in sole 4 categorie:

- sintesi;
- decomposizione;
- scambio semplice;
- scambio doppio.

Vediamole nel dettaglio.

Sintesi

Tutte le **sintesi** possono essere riassunte nel seguente schema di reazione:



dove $C = AB$, cioè è formato dall'unione di A e B.

Sono le reazioni che permettono di creare nuovi composti più complessi, a partire da reagenti più semplici. Nel prossimo paragrafo classificheremo i principali tipi di composti seguendo proprio un percorso di sintesi successive.

Decomposizione

Le reazioni di **decomposizione** possono essere tutte schematizzate come:

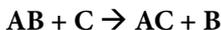


dove $C = AB$, cioè è formato dall'unione di A e B.

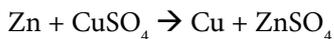
Di fatto, possono essere considerate reazioni inverse delle sintesi.

Scambio (semplice) o sostituzione

Le reazioni di **scambio** prevedono lo spostamento di un atomo (o di un gruppo di atomi) da un reagente all'altro, secondo il seguente schema:



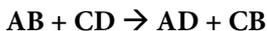
Un esempio di reazione di spostamento sono le **ossidazioni** (→ Parte G, Unità 2), per esempio:



Nota come qui la specie $(\text{SO}_4)^{2-}$ viene scambiata in blocco unico. Vedremo a breve che queste specie sono dette **anioni poliatomici** (→ Unità 2).

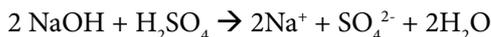
Scambio doppio

In queste reazioni non solo una specie si trasferisce da un reagente all'altro, ma contemporaneamente anche un'altra specie, presente nell'altro reagente, viene scambiata. Lo schema generale è:

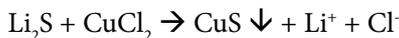


Anche in questo caso la spiegazione di un simile cambiamento può essere ricercata nei fattori energetici, che rendono più favorevole la disposizione ottenuta nei prodotti, rispetto a quella iniziale.

Tipici esempi di reazioni di scambio doppio sono le **reazioni di neutralizzazione** fra un acido e una base (→ Parte G, Unità 1) in soluzione acquosa, che portano al rilascio di acqua, e degli ioni Na^+ e SO_4^{2-} , che restano in soluzione:



Un altro importante esempio è lo scambio fra gli ioni di due sali, durante una reazione di **precipitazione** (cioè di solidificazione di un prodotto in ambiente acquoso):



Nell'esempio proposto, in seguito all'aggiunta dei due sali in una soluzione acquosa, il solfuro rameico (→ par. 2), CuS precipita (per questo il motivo si aggiunge accanto al composto una freccia rivolta verso il basso), mentre gli ioni Li^+ e Cl^- restano in soluzione, senza precipitare come cloruro di litio (LiCl).

ATTENZIONE:

Potrebbe esserti capitato di aver visto i termini $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{CuS}_{(\text{s})}$ e $\text{LiCl}_{(\text{aq})}$ su reazioni di questo tipo. Questo formalismo dovrebbe aiutarti a capire che, nell'ambiente di reazione CuS è un solido, mentre Na_2SO_4 e LiCl si trovano in soluzione. In realtà quest'ultima affermazione è fuorviante e scorretta: *tutti i composti ionici non possono mai esistere in soluzione, perché o precipitano (come solidi), oppure vengono sempre dissociati negli ioni che li compongono!*

Il nostro consiglio è usare il meno possibile questo formalismo (come abbiamo fatto in questo compendio) e, soprattutto, non usarlo affatto in reazioni di questo tipo. Infatti per reazioni in ambiente acquoso il composto ionico scritto unito dovrebbe significare che si tratta di un solido precipitato dalla soluzione, mentre per un sale solubile andrebbero indicati gli ioni dissociati.

Esercizi Unità 1

1. In quali categorie puoi classificare globalmente le reazioni chimiche?

- A. Sintesi e decomposizione.
- B. Sintesi, decomposizione, scambio e doppio scambio.
- C. Sintesi, decomposizione e precipitazione.
- D. Sintesi, decomposizione, scambio e neutralizzazione.

2. Quale delle seguenti reazioni schematiche identifica una reazione di scambio semplice?

- A. $AB + CD \rightarrow AD + CB$
- B. $A + B \rightarrow C$
- C. $C \rightarrow A + B$
- D. $AB + C \rightarrow AC + B$

Unità 2

Le principali classi di composti e la loro nomenclatura

1. Dalla valenza al numero di ossidazione

Nelle Parti C e D abbiamo utilizzato la valenza per definire le proprietà degli elementi e la loro tendenza a creare dei legami. Quando però si ha a che fare con composti che interagiscono nelle reazioni, risulta molto più conveniente utilizzare un metodo diverso per descrivere la distribuzione degli elettroni di valenza: il **formalismo dei numeri di ossidazione**.

Secondo questo formalismo, in accordo con la definizione di **elettronegatività** (→ Parte D, Unità 3), *in ogni tipo di composto, si può calcolare il numero di ossidazione di ogni atomo, assegnando tutti gli elettroni di un legame all'atomo più elettronegativo che forma detto legame*.

Ne consegue che, nei composti ionici formati da ioni monoatomici, il numero di ossidazione degli atomi sarà lo stesso della carica degli ioni, mentre, nelle molecole o negli ioni poliatomici, che contengono legami covalenti, sarà una **carica virtuale**, assegnata in base all'elettronegatività degli atomi. Per esempio, nella molecola H_2S , ogni atomo di idrogeno ha numero di ossidazione +1, mentre lo zolfo, che è più elettronegativo, ha numero di ossidazione -2.

Secondo il formalismo dei numeri di ossidazione, inoltre, tutti i composti in forma elementare, sia metallici che non-metallici, avranno sempre numero di ossidazione 0.

Infatti, per questi, evidentemente l'elettronegatività di tutti gli atomi sarà sempre la stessa e, pertanto, in ogni legame varrà $\Delta EN = 0$. Di conseguenza assegneremo ad essi sempre e solo i propri elettroni di valenza, ottenendo come numero di ossidazione 0.

Nella figura 2.1 sono mostrati i numeri di ossidazione possibili per i primi 18 elementi della tavola periodica (quelli più comuni sono in grassetto).

ATTENZIONE:

La definizione dei numeri d'ossidazione potrebbe farti mettere in discussione diversi aspetti del legame covalen-

	-1	H	+1	
		He		
	-1	Li	+1	
		Be	+2	
		B	+1 +2 +3	
-4	-3	-2	-1	C +1 +2 +3 +4
	-3	-2	-1	N +1 +2 +3 +4 +5
	-2	-1	O	+1 +2
		-1	F	
		Ne		
	-1	Na	+1	
		Mg	+2	
		Al	+1 +3	
-4	-3	-2	-1	Si +1 +2 +3 +4
	-3	-2	-1	P +1 +2 +3 +4 +5
	-2	-1	S	+1 +2 +3 +4 +5 +6
		-1	Cl	+1 +2 +3 +4 +5 +6 +7
		Ar		

Fig. 2.1 – I numeri di ossidazione dei primi 18 elementi. In grassetto sono riportati i numeri di ossidazione più comuni.

te (\rightarrow Parte D); tuttavia queste apparenti discrepanze sono dovute al fatto che i numeri di ossidazione sono un **formalismo** utilissimo per studiare la reattività dei composti, ma che si basa su **numerose approssimazioni**. Ripetiamo qui di seguito le differenze principali con quanto visto nella descrizione del legame covalente:

- Il numero di ossidazione è indipendente dalla polarità del legame: nella Parte D, Unità 3 abbiamo detto che per i legami con $\Delta EN < 0,5$ in realtà non si ha alcuna polarizzazione e il legame covalente può essere considerato puro. I numeri d'ossidazione, però, vengono assegnati allo stesso modo in tutti i legami covalenti senza alcuna distinzione e, dunque, anche nel caso di differenze di elettronegatività minime. Soprattutto in quest'ultimo caso, dobbiamo quindi ricordarci che questo formalismo rappresenta un'approssimazione che non vuole descrivere perfettamente la distribuzione di carica.
- La carica riportata dal numero di ossidazione è completamente virtuale: ricordiamo che, anche nei casi in cui si formano dei dipoli elettrici a seguito di forti polarizzazioni dei legami covalenti, queste sono nettamente inferiori rispetto alle cariche elettriche degli ioni.

Elencheremo adesso alcune **regole pratiche** utili a risalire velocemente al numero di ossidazione di un elemento. **Noi ti sconsigliamo assolutamente di impararle a memoria!** Prova a ragionare su quello che leggerai. Tutte le regole, infatti, possono essere facilmente ricavate ragionando su due semplici parametri:

- gli elettroni di valenza, che provengono direttamente dalla configurazione elettronica dell'atomo;
- l'elettronegatività, cioè dalla tendenza degli atomi a ricevere o meno gli elettroni nella formazione di un legame ionico o covalente.

Fatta questa doverosa premessa, passiamo adesso in rassegna le regole.

- Innanzitutto, tutti gli elementi isolati, come i gas nobili, le molecole di elementi, come Cl_2 , o i metalli nella loro forma elementare, avranno sempre numero di ossidazione nullo (si può scrivere: n.o. = 0).
- Idrogeno e ossigeno, due degli elementi più comuni nei vari composti, hanno un numero molto limitato di n.o. possibili, a seconda della ΔEN rispetto agli elementi cui sono legati nei composti covalenti o ionici che formano: l'idrogeno, che ha un'elettronegatività intermedia avrà n.o. = +1 con gli elementi con EN maggiore (i non-metalli) e n.o. = -1 con gli elementi con EN minore (i metalli e alcuni non-metalli).

L'ossigeno, invece, ha EN molto elevata, che fa sì che assuma sempre con tutti gli altri elementi, ad eccezione che con il fluoro, l'unico elemento più elettronegativo, con il quale ha n.o. = +2. Esiste una classe di composti molto particolare, i perossidi (il principale composto di questa classe è l'acqua ossigenata, H_2O_2) dove l'ossigeno ha n.o. = -1 (inoltre, in alcuni composti meno comuni l'ossigeno può ammettere anche n.o. = -0.5).

- Il fluoro, l'elemento più elettronegativo, può avere solo n.o. = -1.
- Tutti i metalli alcalini hanno n.o. = +1. Tutti i metalli alcalino-terrosi hanno n.o. = +2. L'alluminio ha sempre n.o. = +3. Gli altri metalli, generalmente, possono avere più numeri d'ossidazione. In questi casi, per stabilire il numero d'ossidazione dovrai sfruttare gli altri elementi a cui sono legati e calcolare per differenza da questi.
- Per i non-metalli la situazione è un po' più complessa. Quasi tutti gli elementi hanno molti n.o. possibili, solitamente uno negativo e diversi positivi. Descriviamoli in base a questa prima suddivisione:

- generalmente quando assumono un **n.o. negativo**, il numero di ossidazione è sempre chiaramente ricavabile dalla valenza del gruppo al quale l'elemento appartiene: i loro valori, infatti, possono essere: **-4, -3, -2, -1**. Quando possiedono una valenza negativa, i non-metalli possono essere parte di composti covalenti con altri non-metalli, oppure in composti ionici, solitamente con dei metalli. Non tutti i non-metalli, però, sono in grado di formare legami ionici: questi, infatti, possono essere ottenuti solo dagli alogeni, tutti con n.o. = -1, zolfo e ossigeno, con n.o. = -2;
- i non-metalli che assumono un **n.o. positivo** in un legame covalente, a causa della minore elettronegatività rispetto all'altro elemento, hanno invece **molti n.o. disponibili**: i loro numeri d'ossidazione, infatti, generalmente comprendono tutti i valori che, a partire dal valore della valenza del gruppo, scendono prevalentemente a salti di 2 unità di n.o. fino a zero. Per esempio per Cl, che si trova nel gruppo VII, i n.o. possibili saranno +7, +5, +3, +1. Anche se ci sono alcune eccezioni (N, ad esempio), questa regola vale generalmente per tutti i non metalli, relativamente al proprio gruppo di appartenenza).

Non sempre sarà possibile definire immediatamente il numero d'ossidazione di tutti gli elementi di un composto. In questo caso potrà essere molto utile risolvere una piccola equazione di primo grado, dove assegnerai la x all'elemento per il quale non conosci il n.o. e metterai come risultato la carica totale della specie: 0 se è neutra, oppure la carica globale se è uno ione poliatomico.

Vediamo un esempio. Se voglio ottenere il n.o. di S nel composto H_2SO_4 , prima di tutto dovrò ricavare i numeri di ossidazione di H ed O, ottenendo:

$$\begin{aligned} \text{n.o. (H)} &= +1 \\ \text{n.o. (O)} &= -2 \\ \text{n.o. (S)} &= x \end{aligned}$$

Ricordati che, per convenzione, gli elementi scritti a sinistra nei composti hanno sempre carica/valenza positiva, mentre quelli scritti a destra negativa, tranne che nell'importante eccezione dello ione OH⁻, dove, infatti, H ha n.o. = +1, mentre O ha n.o. = -2.

A questo punto posso impostare l'equazione come:

$$\begin{aligned} 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) &= 0 \\ 2 + x - 8 &= 0 \end{aligned}$$

Da cui si ricava: n.o. (S) = $x = +6$
(che, come puoi notare, corrisponde alla valenza VI dello zolfo).

A partire proprio dalla molecola H_2SO_4 (acido solforico), è possibile ottenere l'anione poliatomico SO_4^{2-} . Anche in questo caso possiamo verificare il n.o. dello zolfo costruendo l'equazione corrispondente che avrà come risultato la carica dello ione (-2):

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

che, come previsto, dà n.o. (S) = $x = +6$.

2. Una visione d'insieme della reattività della chimica inorganica

Una delle distinzioni più importanti che si fanno in chimica è quella tra la chimica inorganica e quella organica.

- La chimica organica è la chimica che riguarda un unico elemento: il carbonio. È un elemento assolutamente peculiare, in grado di formare da solo tanti composti quanto tutti gli altri possibili tra gli altri elementi della tavola periodica. Fra i composti del carbonio, inoltre, vi sono la quasi totalità dei composti legati alla vita. Evidentemente, per tutti questi motivi, la sua trattazione richiede una sezione specifica (e molto vasta), che qui non affronteremo.
- La chimica inorganica è la chimica degli elementi.

Nella chimica inorganica si comprende la chimica di tutti gli elementi diversi dal carbonio e di alcuni composti del carbonio stesso, come i suoi ossidi e derivati, che non rientrano negli scopi della chimica organica. Una distinzione così semplice potrebbe sembrare piuttosto artificiale, tuttavia l'analisi globale elemento per elemento, permette di classificare e confrontare composti di categorie simili, osservando le loro proprietà in un'ottica globale.

Nel resto di questa unità, dunque, ci focalizzeremo sui principali gruppi di composti inorganici, definendone nomenclatura e proprietà.

In particolare, osserveremo (fig. 2.2):

- i composti dei metalli e dei non-metalli con l'idrogeno: idruri e idracidi;
- i composti dei metalli e dei non-metalli con l'ossigeno: ossidi basici e acidi;
- i composti dei metalli e dei non-metalli che si ottengono in acqua, a partire dai composti ottenuti con l'ossigeno: idrossidi e ossiacidi;
- i sali, che si ottengono ad esempio in seguito alle reazioni di neutralizzazione di un acido con un idrossido.

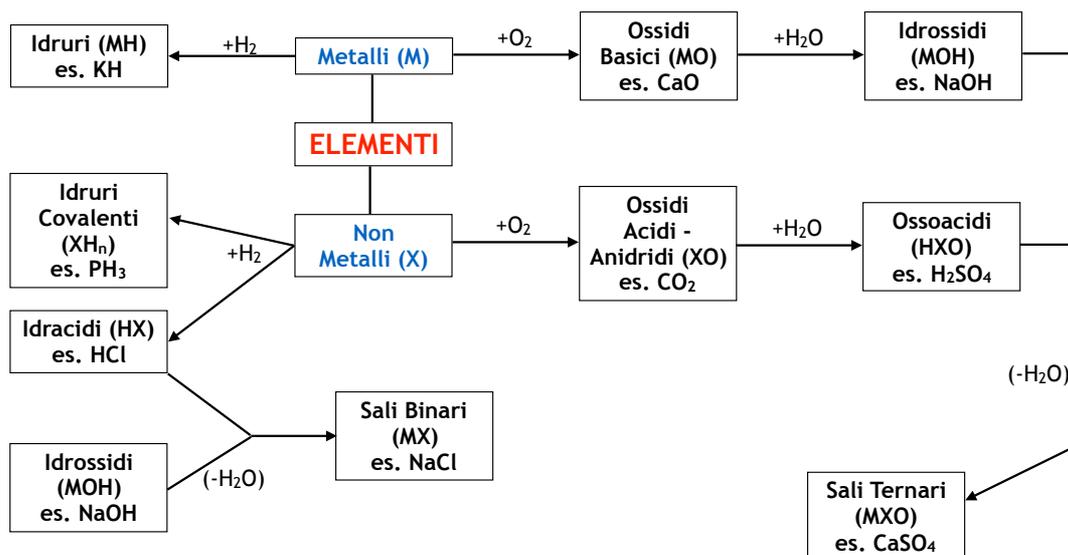


Fig. 2.2 – Schema di reattività per l'ottenimento dei principali composti inorganici. Per semplicità le formule sono state scritte in maniera generica senza coefficienti stechiometrici.

I primi tre tipi di composti, dunque, saranno ottenuti tramite reazioni di sintesi, mentre le reazioni di neutralizzazione acido-base sono esempi di reazioni di scambio. Nei prossimi paragrafi saranno analizzate nel dettaglio, definendo anche la **nomenclatura dei composti** trattati.

Attualmente coesistono due tipi di nomenclatura: quella **tradizionale**, che, seppur non più ufficiale, è ancora oggi largamente utilizzata (e dall'alto valore didattico, per i composti più semplici che vedremo nei nostri esempi), e quella **ufficiale**, proposta ed aggiornata dalla IUPAC. Noi le proporremo entrambe.

3. Idruri e idracidi

L'idrogeno è un non-metallo che ha un'elettronegatività intermedia ($EN_H \approx 2,2$). Come abbiamo già detto nella descrizione del **legame ad idrogeno** (\rightarrow Parte D, Unità 3), però, la sua struttura atomica, formata da un solo protone ed un solo elettrone, fa sì che possa polarizzare fortemente gran parte dei suoi legami.

Si definiscono due classi di composti, a seconda che l'elettronegatività dell'altro elemento sia maggiore o minore di quella dell'idrogeno.

- Per EN_X minori di quella dell'idrogeno si formano gli idruri (XH), dove l'idrogeno ha n.o. negativo -1 e l'altro elemento X assume un n.o. positivo. Per il particolare valore di elettronegatività (intermedio fra i non-metalli), l'idrogeno forma idruri con tutti i metalli, ma anche con alcuni non-metalli:
 - gli **idruri metallici** (es. LiH, CaH_2), hanno tutti $\Delta EN > 1,0$ (\rightarrow Parte D, Unità 3), quindi sono tutti composti ionici o covalenti fortemente polarizzati;
 - gli **idruri covalenti** (es. CH_4 , NH_3 , PH_3), cioè gli idruri con non-metalli, hanno tutti $\Delta EN < 0,5$ e, pertanto, sono tutti composti formati da legami covalenti puri.
- Per EN_X maggiori di quella dell'idrogeno si formano gli idracidi (HX), dove l'idrogeno ha n.o. positivo $+1$ e l'altro elemento X assume un n.o. negativo. Gli idracidi sono una classe di molecole covalenti polarizzate o debolmente polarizzate ($\Delta EN < 1,5$) che comprende pochi composti: in pratica gli unici elementi che danno idracidi sono gli alogeni (es. HCl) e lo zolfo (H_2S). Sono tuttavia fra gli acidi più forti (\rightarrow Parte G, Unità 1) e molto importanti per la chimica. Come vedremo nell'Unità 2, sono anche la fonte principale per l'ottenimento di sali binari.

L'**acqua** è un composto del tutto particolare: può essere considerato un idracido o un ossido acido, tuttavia, per le sue caratteristiche uniche (\rightarrow Parte D, Unità 4) è generalmente una specie indipendente da queste categorizzazioni.

NOMENCLATURA

La **nomenclatura tradizionale**, per i composti binari, stabilisce che si debba invertire l'ordine degli atomi, aggiungendo il suffisso -uro al nome dell'elemento.

Per tutti gli idruri metallici, infatti si ha:

$LiH \rightarrow$ **idruro** di litio

$CaH_2 \rightarrow$ **idruro** di calcio

Gli idruri covalenti, in numero fortemente limitato, ma con larga diffusione, hanno piuttosto dei nomi propri:

$\text{CH}_4 \rightarrow$ metano
 $\text{NH}_3 \rightarrow$ ammoniaca
 $\text{PH}_3 \rightarrow$ fosfina
 $\text{AsH}_3 \rightarrow$ arsina

Nel caso degli idracidi, però, si usa il suffisso *-idrico* e si aggiunge il prefisso separato acido:

$\text{HCl} \rightarrow$ Acido clor**idrico**
 $\text{HBr} \rightarrow$ Acido brom**idrico**
 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow$ Acido sol**fidrico**

La **nomenclatura IUPAC** semplifica notevolmente la situazione: per questa nomenclatura i composti binari devono tutti essere chiamati con il suffisso *-uro*, ma con eventuali aggiunte di un prefisso che precisi quante volte un singolo atomo compare nel composto. Avremo:

$\text{LiH} \rightarrow$ idruro di litio
 $\text{CaH}_2 \rightarrow$ **di**idruro di calcio
 $\text{CH}_4 \rightarrow$ **tetra**idruro di carbonio
 $\text{NH}_3 \rightarrow$ **tri**idruro di azoto

$\text{HCl} \rightarrow$ cloruro di idrogeno
 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow$ solfuro di **di**idrogeno

I prefissi utilizzati sono derivati dai **numeri greci** (sono gli stessi utilizzati per le figure geometriche): mono- (spesso omesso), bi, tri, tetra, penta, esa, epta, otta e così via.

4. Ossidi basici e acidi

L'ossigeno è un non-metallo fortemente elettronegativo (EN = 3,44, secondo solo al fluoro), pertanto, tranne in rarissimi casi, assume sempre n.o. = -2.

Forma composti binari con praticamente tutti gli elementi, che sono detti **ossidi** e hanno generica formula **XO**.

- I composti con i metalli sono detti ossidi basici (es. Na_2O , MgO), in quanto in acqua, generano soluzioni basiche (da cui è possibile ricavare gli idrossidi). Sono tutti composti ionici.
- I composti con i non-metalli sono detti ossidi acidi (es. CO_2 , Cl_2O_7), in quanto in acqua generano soluzioni acide (da cui è possibile ricavare gli ossiacidi). Sono tutti composti covalenti.

Secondo la nomenclatura tradizionale, questa classe di composti prende il nome di **anidridi**.

A causa della molteplicità dei n.o. positivi che possono essere assunti dai non metalli, la classe degli ossidi acidi presenta molti composti diversi per ogni non-metallo. Per il cloro, che è uno di quelli con più n.o. possibili, sono addirittura 4: Cl_2O_7 (n.o. = +7), Cl_2O_5 (n.o. = +5), Cl_2O_3 (n.o. = +3) e Cl_2O (n.o. = +1).

NOMENCLATURA

La nomenclatura tradizionale fa una distinzione fra gli ossidi basici e quelli acidi:

- Per gli ossidi basici si utilizza il termine ossido (*mai* ossigenuro!). Per esempio: Na_2O diventa ossido di sodio. Se i metalli possono avere più di un n.o., allora il nome del metallo viene aggettivato con finale in -ico/-oso (dove il primo fa riferimento al n.o. più grande, mentre il secondo al n.o. più piccolo). Per esempio:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ ossido ferrico (n.o._{Fe} = +3)

$\text{FeO} \rightarrow$ ossido ferroso (n.o._{Fe} = +2)

- Per le anidridi (ossidi a carattere acido) si utilizza invece il termine anidride, seguito sempre dal nome del metallo aggettivato, a seconda del n.o. del non-metallo. Per esempio:

$\text{CO}_2 \rightarrow$ anidride carbonica (n.o._C = +4)

$\text{CO} \rightarrow$ anidride carboniosa (n.o._C = +2)

Nei casi più complessi, si aggiungono i prefissi per- e ipo- per ottenere quattro diverse possibilità (per- al numero di ossidazione massimo, con suffisso -ico, ipo- al numero di ossidazione minimo, con suffisso -oso). Per esempio possiamo osservare gli ossidi acidi del cloro:

$\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow$ anidride **perclorica** (n.o._{Cl} = +7)

$\text{Cl}_2\text{O}_5 \rightarrow$ anidride **clorica** (n.o._{Cl} = +5)

$\text{Cl}_2\text{O}_3 \rightarrow$ anidride **clorosa** (n.o._{Cl} = +3)

$\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow$ anidride **ipoclorosa** (n.o._{Cl} = +1)

Fortunatamente questi termini, che comunque potresti ancora trovare in alcuni testi (e in alcuni esercizi) sono sempre meno utilizzati, in favore dell'uso della nomenclatura IUPAC, che applica le stesse regole per tutti i composti, con la semplice 'esclusività' rispetto a tutti gli altri composti binari dell'uso del termine ossido. Vediamo alcuni esempi:

$\text{Na}_2\text{O} \rightarrow$ ossido di **disodio**

$\text{MgO} \rightarrow$ ossido di magnesio

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ **triossido di diferro**

$\text{FeO} \rightarrow$ ossido di ferro

$\text{CO}_2 \rightarrow$ **diossido di carbonio**

$\text{CO} \rightarrow$ **monossido di carbonio**

$\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow$ **eptaossido di dicloro**

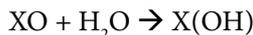
$\text{Cl}_2\text{O}_5 \rightarrow$ **pentaossido di dicloro**

$\text{Cl}_2\text{O}_3 \rightarrow$ **triossido di dicloro**

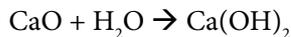
$\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow$ **monossido di dicloro**

5. Gli idrossidi

Quando un ossido basico entra in contatto con dell'acqua si ha la formazione di un **idrossido**, secondo la reazione non bilanciata:



Ad esempio:



Lo **ione idrossido** OH^- è una specie legata tramite un legame covalente estremamente polarizzato, tanto che può essere considerata unitariamente come un **anione monovalente**, con un comportamento analogo agli alogeni (ricorda che H ha n.o. = +1, anche se si trova a destra nello ione). **Gli idrossidi**, di conseguenza, **sono tutti composti ionici**.

ATTENZIONE:

In acqua la reazione descritta sopra non avviene! Come abbiamo detto più volte, infatti, i composti ionici nelle soluzioni acquose rilasciano i propri ioni e in realtà l'uso di termini come $\text{X(OH)}_{(\text{aq})}$ è formalmente errato!

La reazione di sintesi sopra descritta, infatti, può aver luogo solo se l'aggiunta di acqua avviene al di fuori di una soluzione (per esempio tramite l'uso di vapore). In caso alternativo, se la reazione avviene in ambiente acquoso, dobbiamo correttamente scrivere:



Come vedremo nella Parte G, Unità 1, poiché gli ioni OH^- sono una misura della basicità di una soluzione, allora tutti **gli idrossidi**, se dissociati in acqua, **danno soluzioni basiche**.

NOMENCLATURA

In questo caso la nomenclatura tradizionale e quella IUPAC utilizzano entrambe il termine 'idrossido di', ovviamente con suffissi e prefissi opportuni. Infatti, nella nomenclatura tradizionale avremo:

$\text{LiOH} \rightarrow$ idrossido di litio

$\text{Al(OH)}_3 \rightarrow$ idrossido di alluminio

$\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow$ idrossido ferrico (n.o._{Fe} = +3)

$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow$ idrossido ferroso (n.o._{Fe} = +2)

Mentre nella nomenclatura IUPAC avremo:

$\text{LiOH} \rightarrow$ idrossido di litio

$\text{Al(OH)}_3 \rightarrow$ triidrossido di alluminio

$\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow$ triidrossido di ferro

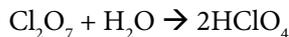
$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow$ diidrossido di ferro

6. Ossiacidi

Quando un ossido acido entra in contatto con dell'acqua si ha la formazione di un **acido ternario**, detto **ossi-acido**, secondo la reazione non bilanciata:

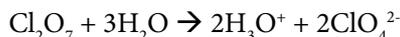


Ad esempio:



NOTA BENE: in questo caso si otterrebbe, dalla semplice somma di tutti gli elementi $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$, che dovrà però essere semplificato in 2HClO_4 .

In realtà, come già abbiamo detto per gli idrossidi, tutti gli **ossiacidi forti** (→ Parte G, Unità 1) in soluzione acquosa sono sempre in forma ionizzata, pertanto, la reazione sopra descritta, in realtà non avviene, ma, piuttosto, si ha:



Dove gli ioni H_3O^+ sono i responsabili del comportamento acido di questa classe di composti.

A differenza degli idrossidi, però, gli ossiacidi sono molecole covalenti e, infatti, non tutte si ionizzano in acqua. Per questi ossiacidi, (detti **acidi deboli**), in soluzione sussisteranno contemporaneamente la forma non ionizzata e quella ionizzata, secondo un **equilibrio chimico** che può essere studiato nel dettaglio (→ Parte G, Unità 1).

ATTENZIONE:

Gli ossiacidi in soluzione rilasciano degli **anioni poliatomici** (ad es. ClO_4^- o SO_4^{2-}). In maniera analoga a quanto detto per OH^- , anche questi sono delle vere e proprie specie tenute insieme da legami covalenti, che hanno acquisito dagli atomi di idrogeno 1 o 2 elettroni e, dunque, possono formare legami ionici esattamente come se fossero anioni atomici di pari numero di ossidazione (ad es. Cl^- o S^{2-}).

NOMENCLATURA

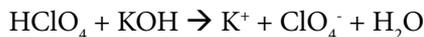
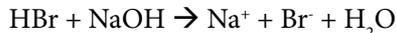
Gli acidi, essendo **composti ternari**, cioè formati da tre elementi, hanno una nomenclatura più complessa, sia nella forma tradizionale che in quella IUPAC. In generale, però, i nomi derivano direttamente da quello dell'ossido di origine. Vediamo alcuni esempi.

Ossido	Nom. Trad.	Nom. IUPAC	Acido	Nom. Trad.	Nom. IUPAC
CO_2	anidride carbonica	diossido di carbonio	H_2CO_3	acido carbonico	acido diossocarbonico
Cl_2O_7	anidride perclorica	epta ossido di dicloro	HClO_4	acido perclorico	acido tetra ossoclorico
Cl_2O_5	anidride clorica	penta ossido di dicloro	HClO_3	acido clorico	acido tri ossoclorico
Cl_2O_3	anidride clorosa	tri ossido di dicloro	HClO_2	acido cloroso	acido dio ssoclorico
Cl_2O	anidride ipoclorosa	mono ossido di dicloro	HClO	acido ipocloroso	acido ossoclorico
SO_3	anidride solforica	tri ossido di zolfo	H_2SO_4	acido solforico	acido tetra ossosolforico
SO_2	anidride solforosa	dio ssido di zolfo	H_2SO_3	acido solforoso	acido tri ossosolforico

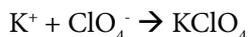
Notiamo che, nella nomenclatura IUPAC degli acidi, si utilizza il suffisso *-ico*, ma questo non ha alcun significato rispetto al numero di ossidazione (e, infatti, non cambia mai). Il n.o. dell'atomo centrale può essere ricavato solamente dal numero di volte in cui sono presenti gli atomi di ossigeno nella molecola (riportati nel nome stesso).

7. Sali binari e ternari

Durante una reazione di neutralizzazione, una base reagisce con un acido producendo acqua e rilasciando tutti gli ioni dei due composti in soluzione acquosa. Per esempio si ha:



Se (e solo se) l'ambiente acquoso viene rimosso, per esempio tramite evaporazione, allora si possono formare i **solidi ionici** corrispondenti, detti **sali**:



Possiamo immediatamente notare che:

- gli idracidi, neutralizzandosi con un idrossido, potranno produrre dei sali binari;
- gli ossiacidi, neutralizzandosi con un idrossido, potranno produrre dei sali ternari.

NOMENCLATURA

La nomenclatura dei composti binari è identica a quanto visto per gli idruri, sia per la versione tradizionale che per quella IUPAC. Infatti si avrà:

$\text{NaCl} \rightarrow$ **cloruro** di sodio (entrambe)

$\text{K}_2\text{S} \rightarrow$ **solfo** di potassio (tradizionale) / **solfo** di **dipotassio** (IUPAC)

La nomenclatura dei sali ternari è chiaramente piuttosto complessa. In generale la strategia utilizzata per nominarli è considerarli in modo simile ai **composti binari MX**. Dove:

- M è un metallo;
- X è un anione poliatomico, che forma legami ionici senza subire alcun cambiamento alla sua struttura covalente.

Per prima cosa dovremo dunque trovare un modo per nominare correttamente gli anioni poliatomici. Come puoi immaginare il loro nome deriva direttamente dall'acido di origine e dal nome assegnato nelle rispettive nomenclature.

La seguente tabella permette di identificare i formalismi per le due nomenclature, compreso il passaggio di suffisso da -ato a -ico e da -ito a -oso.

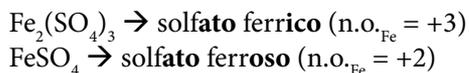
A questo punto la struttura del nome, indipendentemente dalla sua costruzione, diventerà, in maniera simile ai composti binari, dipendente solo dal metallo.

Per esempio, avremo:

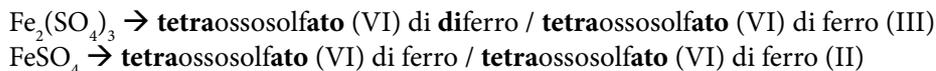
$\text{NaClO}_4 \rightarrow$ **ipoclorito** di sodio (tradizionale) / **(mono)ossoclorato** di sodio (IUPAC)

Acido	Nom. Trad.	Nom. IUPAC	Ione Pol.	Nom. Trad.	Nom. IUPAC
H ₂ CO ₃	acido carbonico	acido di ossocarbonico	CO ₃ ²⁻	ione carbonato	ione di ossocarbonato (IV)
HClO ₄	acido per clorico	acido tetra ossoclorico	ClO ₄ ⁻	ione per clorato	ione tetra ossoclorato (VII)
HClO ₃	acido clorico	acido tri ossoclorico	ClO ₃ ⁻	ione clorato	ione tri ossoclorato (V)
HClO ₂	acido cloroso	acido di ossoclorico	ClO ₂ ⁻	ione clorito	ione di ossoclorato (III)
HClO	acido ipo cloroso	acido ossoclorico	ClO ⁻	ione ipo clorito	ione ossoclorato (I)
H ₂ SO ₄	acido solforico	acido tetra ossosolforico	SO ₄ ²⁻	ione solfato	ione tetra ossosolfato (VI)
H ₂ SO ₃	acido solforoso	acido tri ossosolforico	SO ₃ ²⁻	ione solfito	ione tri ossosolfato (IV)

Nel caso invece di composti con più numeri di ossidazione possibili, ne dovremo tener conto nella nomenclatura tradizionale:



Mentre, secondo la nomenclatura IUPAC, non potendo numerare gli anioni poliatomici, si aggiungono i n.o. del metallo e del non-metallo centrale, per non rischiare di sbagliare composto:



VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Prova ad esercitarti nel calcolo dei n.o. dei composti.
- Prova a costruire delle molecole per ogni gruppo di composti che abbiamo visto nell'Unità 2. Prova ad assegnare un nome ad ognuna di queste.
- Studia la nomenclatura degli **acidi poliprotici**, degli **acidi fosforici** e dei e dei **loro sali**.

Esercizi Unità 2

1. In un composto covalente il numero di ossidazione degli atomi:

- corrisponde all'effettiva carica ionica.
- è sempre identico alla valenza dell'atomo.
- corrisponde ad una carica virtuale.
- è l'unico possibile per quel dato atomo.

2. Che formula avrà l'idruro metallico formato da idrogeno e calcio?

- CaH₂
- CaH
- H₂Ca
- Ca₂H

3. Come si chiama in nomenclatura tradizionale l'acido triossosolforico?

- A. Acido solforico.
- B. Acido solforoso.
- C. Acido solfidrico.
- D. Acido solfato.

4. Che formula avrà l'anione poliatomico ipoclorito?

- A. ClO^-
- B. ClO_2^-
- C. Cl^-
- D. ClO_4^-

5. Quale sale posso ottenere se, dopo la reazione di neutralizzazione di HNO_3 e Ca(OH)_2 , si fa evaporare il solvente?

- A. Ca_2NO_3
- B. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- C. CaNO_6
- D. CaN_2O_3

Parte F – Termodinamica e cinetica

Nei capitoli precedenti abbiamo descritto i principali tipi di legami chimici e abbiamo osservato vari tipi di reazione. Fino ad ora, però, non abbiamo mai risposto ad una domanda importantissima: cosa guida una reazione verso i prodotti? Avrai certamente ben noto il concetto di **spontaneità**, cioè di reazioni che avvengono senza alcun intervento esterno. Ma sai anche che il fatto che una reazione tenda ad avvenire, non assicura né come né quando avverrà.

Considera ad esempio una pozza d'acqua sulla strada: se viene lasciata esposta agli agenti atmosferici entro un certo tempo si asciugherà completamente. Tuttavia, se si coprisse ermeticamente con un coperchio, il suo livello resterebbe praticamente fisso anche dopo molti giorni. Cosa guida dunque le reazioni verso un certo prodotto? E come ma le reazioni avvengono proprio in un certo modo? In questo capitolo introdurremo i concetti di termodinamica e cinetica che permettono di spiegare, fra tutte le molecole disponibili in un certo sistema, *chi* di questi reagisce, *quando* reagisce e *come* reagisce.

COSA DOVRESTI GIÀ SAPERE

Legami chimici

Tipi di reazione

Formazioni di ossidi, idruri, acidi, idrossidi e sali

Passaggi di stato

Unità 1

Termodinamica chimica: energia e reazioni

1. Definizioni iniziali

La **termodinamica** è una branca della fisica che si occupa di *analizzare i trasferimenti di energia che coinvolgono la materia*.

La definizione della termodinamica ci permette di comprendere immediatamente la sua importanza in chimica: una delle proprietà più importanti delle reazioni chimiche, infatti, è il passaggio di energia che si verifica durante la loro realizzazione.

Come possiamo relazionare questa proprietà al concetto di spontaneità di una reazione?

La termodinamica si fonda su alcuni **principi universali**. Nei prossimi paragrafi, in particolare, ci focalizzeremo sul primo e il secondo principio della termodinamica, che saranno più che sufficienti per spiegare il comportamento di qualunque trasformazione chimica o fisica.

Prima di procedere oltre, però, dobbiamo introdurre alcuni concetti di base, che utilizzeremo nel corso di questo capitolo: la **classificazione dei sistemi fisici** come isolati, chiusi o aperti.

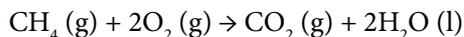
SISTEMI ISOLATI, CHIUSI, APERTI

Nella Parte B abbiamo introdotto il concetto di sistema e ambiente: il primo è una porzione dell'universo oggetto dell'analisi, mentre il secondo comprende il resto dell'universo.

I sistemi possono essere classificati in base al tipo di scambio che possono effettuare con l'ambiente circostante.

- Sistema isolato: un sistema isolato *non scambia né materia, né energia con l'ambiente esterno*. Come esempio di sistema isolato, in prima approssimazione, possiamo considerare i termos per le bevande calde, che sono in grado di mantenere il calore originale per ore al loro interno. In realtà sappiamo che, dopo un certo tempo, la bevanda si raffredderà ugualmente, in quanto il termos non è in grado di isolare completamente il sistema. Questo è un principio molto più grande: in realtà nessun sistema può essere completamente isolato perché si verificheranno sempre degli scambi anche minimi con l'ambiente circostante: solo l'universo intero può essere considerato un sistema completamente isolato.
- Sistema chiuso: un sistema chiuso *può scambiare energia con l'ambiente esterno, ma non materia*. I sistemi chiusi più semplici che utilizziamo tutti i giorni sono le bottiglie tappate di bevande: quando queste vengono messe in un frigorifero, il liquido al loro interno si raffredda in seguito al trasferimento di energia all'ambiente circostante, ma il tappo non permette alcun passaggio di materia tra ambiente e sistema.

- Sistema aperto: un sistema aperto *può scambiare energia e materia con l'ambiente esterno*. Una reazione chimica, generalmente, comporta scambi di energia e materia con l'ambiente esterno. Pensa per esempio alla seguente combustione del gas metano:



La reazione procede sfruttando ossigeno presente nell'ambiente e rilasciando anidride carbonica, acqua ed energia.

LE FUNZIONI DI STATO

Le **grandezze fisiche** usate per descrivere un sistema termodinamico possono essere classificate come:

- estensive, quando dipendono dalla quantità di materia: sono additive. Per esempio: volume (V), massa (M), quantità di calore (Q).
- intensive, quando non dipendono dalla quantità di materia: non sono additive. Per esempio: temperatura (T), pressione (P), densità (d).

Alcune grandezze fisiche possono essere descritte tramite delle **funzioni di stato**. Questo significa che:

- la loro variazione dipende solamente dal punto iniziale e finale della trasformazione e non dal percorso effettuato tra i due punti;
- per variazione si intende la differenza di una certa grandezza fra lo stato iniziale e quello finale. Si ha: $\Delta x = x_f - x_i$, dove x_f = stato finale; x_i = stato iniziale;
- data una trasformazione da A a B per la quale si abbia la variazione Δx , la trasformazione inversa da B ad A corrisponde sempre alla variazione $-\Delta x$.

Quanto scritto può sembrare poco intuitivo. In realtà ci sono molti sistemi familiari che funzionano in modo simile. Si pensi per esempio al saldo mensile di un conto corrente: si calcola facendo la differenza tra le spese e i guadagni del mese considerato.

Poniamo che, in un certo mese, si abbia una variazione $\Delta x = +100$ €. Questo valore non dipende assolutamente dal volume di denaro scambiato: potremmo aver guadagnato 100.000 € e averne spesi 99.900 €, oppure aver guadagnato solo 500 € e averne spesi 400 €.

Indipendentemente dunque dal volume delle entrate ed uscite in gioco, il saldo al termine del mese è sempre lo stesso e, corrispondente, appunto, alla variazione Δx della funzione 'saldo'.

Tenendo bene in mente questo esempio, proviamo adesso a riportarci ad una funzione di stato come l'energia (E), che, come abbiamo detto, ci interessa particolarmente in questo capitolo.

Supponi che, per ottenere un certo prodotto, debbano essere svolte una serie di reazioni in sequenza. Ad ogni reazione corrisponderà una certa variazione di energia, positiva o negativa, che potrà "contabilizzare" proprio come le spese e le entrate dell'esempio precedente. Otterrò un saldo finale (ΔE , nel nostro caso), che corrisponderà semplicemente alla variazione di energia del sistema tra il punto iniziale e quello finale, calcolato come semplice differenza tra questi due punti, indipendentemente dalla quantità di energia effettivamente entrata in gioco durante tutte le reazioni svolte.

2. Il primo principio della termodinamica: l'entalpia

Il primo principio della termodinamica venne definito nel 1850 dal fisico tedesco Rudolf Clausius:

L'energia totale di un sistema isolato resta sempre costante (principio di conservazione dell'energia).

Il primo principio della termodinamica può apparire come l'estensione del **principio di conservazione della massa di Lavoisier** (→ Parte B). Alla luce della relazione di Einstein, che associa massa ed energia, possiamo piuttosto concludere che il Primo Principio in realtà comprende anche quello di Lavoisier.

Infatti, il primo principio della termodinamica può essere anche definito come: *l'energia può essere convertita da una forma all'altra, ma non può essere né creata, né distrutta.*

Quindi, in un qualunque trasferimento di energia, definito come ΔE , l'energia totale di un sistema isolato resterà costante, mentre, se consideriamo sistemi non isolati, l'intera ΔE sarà scambiata con l'ambiente circostante.

Quali sono le forme di energia che possono essere trasferite?

Come certamente avrai già visto esistono molte forme di energia: meccanica, cinetica, elettrica, chimica, potenziale ecc.

Poiché vogliamo applicare ad una trasformazione chimica il primo principio, nel nostro caso prenderemo in considerazione la variazione di energia interna (totale) del sistema (ΔE), che dipende solamente da due forme di energia: **lavoro** e **calore**.

La relazione che le associa in un qualunque trasferimento di energia ΔE è:

$$\Delta E = Q - W$$

dove:

- ΔE = variazione di energia interna (totale) del sistema
È una Funzione di Stato e può essere definita in molti modi diversi, a seconda del contesto analizzato: $E_{\text{cinetica}}, E_{\text{potenziale}}, E_{\text{legame}}, \dots$
- $W = P \Delta V$ = lavoro (**work**, in inglese)
Non è una funzione di stato. Anche questo può essere definito in molti modi diversi, a seconda del contesto analizzato: $W_{\text{meccanico}}, W_{\text{elettrico}}, \dots$

In chimica il lavoro è quasi sempre associato all'espansione o alla compressione del sistema.

- Q = calore scambiato con l'ambiente
Non è una Funzione di Stato. Abbiamo introdotto il legame tra reazioni e calore nei concetti di **reazione endotermica ed esotermica** (→ Parte B).

In chimica si utilizza la seguente **convenzione** per gli scambi di calore e lavoro:

- $Q > 0$, quando è assorbito dal sistema; $Q < 0$, quando è ceduto dal sistema;
- $W < 0$, quando è subito dal sistema; $W > 0$, quando è compiuto dal sistema.

Cerchiamo adesso di trasformare la relazione sopra descritta, in modo da poterla applicare con maggiore facilità. Innanzitutto, una delle semplificazioni più importanti che possiamo fare è l'uso del concetto di **standard di temperatura e pressione**, cui corrisponde un valore fisso di pressione e temperatura:

$$P = 1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01 \text{ bar}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$$

Poniamoci per il momento solamente a pressione costante $P = 1 \text{ atm}$. Questa situazione è decisamente la più comune in chimica, visto che la maggior parte delle reazioni avviene a pressione atmosferica in sistemi aperti. Se la pressione è costante durante una trasformazione chimica, è possibile riscrivere la ΔE come:

$$\Delta E = Q - W = Q_p - P\Delta V$$

dove:

- ΔE = energia interna (totale) del sistema;
- Q_p = calore di reazione, scambiato a P costante;
- ΔV = variazione di volume dovuto alla reazione.

Possiamo ora definire una nuova funzione di stato, in modo da inglobare i termini di ΔE e $P\Delta V$, l'**entalpia (H)**:

$$\Delta H = Q_p = \Delta E + P\Delta V$$

L'entalpia è una funzione di stato utilissima, come vedremo a breve, soprattutto per la facilità con cui permette di ricavare dati sull'energia direttamente da misure di calore scambiato. Essa, infatti, corrisponde a Q_p , cioè al **calore scambiato nel processo a pressione costante** ed ha le seguenti caratteristiche:

- il suo valore viene misurato in kJ (joule);
- è una grandezza che non ha uno zero definito. Questo significa che non possiamo assegnare un valore assoluto di entalpia relativo ad un certo stato. Questo aspetto però non è rilevante, perché siamo interessati ad analizzare solo le variazioni ΔH fra stato finale e stato iniziale;
- se mi pongo a $P = 1 \text{ bar}$, la variazione di entalpia è definita standard è indicata come: ΔH° .

Riferendosi alle convenzioni stabilite in precedenza:

- $\Delta H > 0$, quando è il calore assorbito dal sistema; in questo caso la reazione sarà endotermica;
- $\Delta H < 0$, quando è il calore ceduto al sistema; in questo caso la reazione sarà esotermica.

I vantaggi che derivano dall'uso dell'entalpia per la misura dell'energia in gioco in una reazione sono evidenti: è molto più semplice misurare il calore scambiato dal sistema con l'ambiente circostante che cercare di misurare tutte le forme di energia in gioco nel sistema stesso!

Molti laboratori scientifici sono dotati di strumenti appositi per la misura dell'entalpia di reazione, detti **calorimetri**, che permettono, appunto, di ricavare un valore sperimentale di entalpia relativamente facile da misurare.

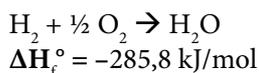
In realtà questa operazione molto spesso non è nemmeno necessaria: infatti è possibile prevedere il calore scambiato in una reazione, addirittura senza neanche misurarlo direttamente. Basterà conoscere i valori di entalpia di formazione per tutti i reagenti e i prodotti, cioè la variazione di entalpia associata ad una reazione, che avviene secondo condizioni definite, nella quale una specie si forma a partire dalle sostanze elementari che la compongono, e, applicando le proprietà delle funzioni di stato, avremo:

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

Come faccio a conoscere i valori di entalpia per reagenti e prodotti? In realtà, se ti trovi in condizioni standard ($P = 1 \text{ bar}$) e a $T = 298\text{K}$, potrai utilizzare direttamente i dati riportati in apposite tabelle in tutti i principali libri di testo di chimica, dove potrai ottenere i valori di **entalpia di formazione standard** (ΔH_f°) per i principali composti noti.

L'uso dell'entalpia di formazione è uno stratagemma che permette di conoscere il 'livello entalpico' dei reagenti e dei prodotti del sistema in esame, considerando che, nel momento della formazione di una molecola a partire dai suoi elementi, una certa quantità di calore (di formazione, appunto), sarà stata scambiata dal sistema. Tale quantità è proprio l'entalpia di formazione (ΔH_f), definita per 1 mole.

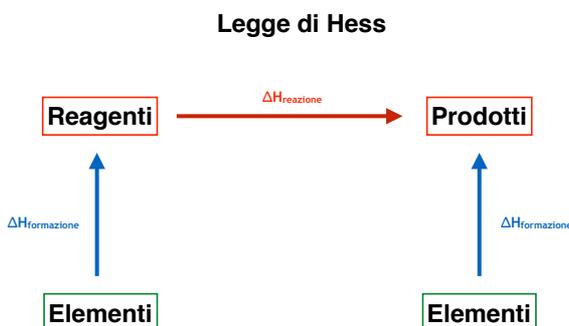
Per esempio, per 1 mol di acqua (liquida), a $T = 298\text{K}$ e $P = 1 \text{ bar}$, avremo:



Ricorda che, per convenzione, l'entalpia di formazione delle specie elementari è nulla. Ad esempio, per H_2 , Fe , O_2 si avrà sempre $\Delta H_f^\circ = 0$.

LEGGE DI HESS

Una volta noti tutti ΔH_f dei reagenti e dei prodotti sarà possibile ricavare il ΔH della reazione, secondo lo schema riportato:



Un'ottima guida per il calcolo del ΔH della reazione a partire dai valori ottenuti di ΔH_f per reagenti e prodotti, è l'applicazione della **legge di Hess**, formulata dal chimico russo Germain Hess nel 1840:

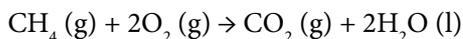
$$\Delta H = \sum \Delta H_{f \text{ prodotti}} - \sum \Delta H_{f \text{ reagenti}}$$

dove Σ ha il significato matematico di sommatoria.

La legge di Hess, in effetti, non è altro che un'applicazione delle proprietà delle funzioni di stato.

In base a questa, dunque, per il calcolo di ΔH , dovremo solo sommare tutte le ΔH_f dei prodotti e sottrarre tutte le ΔH_f dei reagenti, moltiplicando ogni singola ΔH_f per il coefficiente stechiometrico con cui compaiono nella reazione bilanciata.

Probabilmente ti sembrerà tutto un po' complicato. In realtà questo è il tipico caso in cui con un esempio matematico si può spiegare perfettamente la legge descritta. Prendiamo, ad esempio, una reazione piuttosto semplice, la combustione del metano:



Utilizzando una tabella dei ΔH_f° si possono ricavare i seguenti dati (ricorda che l'acqua è allo stato liquido, mentre tutti gli altri elementi sono allo stato gassoso):

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

In base alla legge di Hess il ΔH° della reazione sarà:

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

E, sostituendo i valori, potrò svolgere il calcolo:

$$\Delta H^\circ = [(-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - [(-74,8 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H^\circ = [-965,1 \text{ kJ/mol}] - [-74,8 \text{ kJ/mol}] = -890,3 \text{ kJ/mol}$$

La combustione del metano, dunque, è una reazione esoentalpica, in quanto $\Delta H^\circ < 0$. Ciò significa che, come noto dalla nostra esperienza, durante una combustione si genera del calore, che viene rilasciato dal sistema all'ambiente circostante.

Come vedremo in seguito, la legge di Hess si applica a tutte le funzioni di stato rilevanti in termodinamica. Ricordati sempre, durante il suo utilizzo, di bilanciare correttamente la reazione e moltiplicare tutti i termini ΔH_f° per i coefficienti stechiometrici bilanciati, in quanto l'entalpia è una grandezza estensiva, cioè dipende dalla massa.

3. Il secondo principio della termodinamica: l'entropia

Considera nuovamente l'esempio appena proposto sulla combustione del metano: noi sappiamo intuitivamente che tale reazione avviene *spontaneamente* nella direzione in cui è stata scritta e che la reazione inversa non avviene neanche fornendo energia al sistema. Come si spiega questo comportamento? In realtà *il primo principio della termodinamica ci fornisce solo un'informazione sull'energia scambiata in una reazione, ma non dice assolutamente nulla sulla direzione che essa intraprenderà spontaneamente.*

È **necessario**, infatti, considerare un'altra 'legge generale' dell'universo che, invece, riguarda proprio specificamente la direzione spontanea delle reazioni. Tale legge, che definisce anche il concetto di **disordine** in fisica, è descritta nel **secondo principio della termodinamica**: *in un sistema isolato, una trasformazione spontanea è sempre accompagnata da un aumento dell'entropia (S).*

L'**entropia** è la funzione di stato che misura la dispersione di energia (il disordine in fisica, appunto), cioè quanto una certa quantità di energia è distribuita nel sistema in esame.

Una delle conseguenze del secondo principio della termodinamica è che l'**entropia dell'universo** (l'unico sistema completamente isolato) è in costante aumento.

ATTENZIONE

Il secondo principio della termodinamica ha importanti conseguenze in molti campi di applicazione diversi. La più importante riguarda un principio universale, valido per ogni tipo di trasformazione, che viene definito delle **trasformazioni irreversibili**: *ogni trasformazione che trasferisca energia, comporterà inevitabilmente una perdita di questa sotto forma di aumento di entropia.*

Questo, per esempio, si può vedere nell'uso dell'energia di un motore per un lavoro: parte dell'energia verrà usata per svolgere effettivamente il lavoro meccanico, ma una larga parte verrà dispersa sotto forma di calore (inutilizzabile per il lavoro stesso).

APPROFONDIMENTO

Quest'ultima affermazione non è importante solo per comprendere la direzione delle reazioni chimiche, ma ci dice qualcosa sul destino stesso del nostro universo: sappiamo che l'universo si è generato da una singolarità di pura energia nel Big Bang, 13,7 miliardi di anni fa, e che ancora oggi si sta espandendo, ma non sappiamo quale sarà il suo destino.

Le ipotesi più comuni sono due: l'universo potrebbe ricollassare su sé stesso, restringendosi fino a tornare allo stato di singolarità di energia, oppure continuare ad espandersi infinitamente. In quest'ultimo caso, però il secondo principio della termodinamica sarebbe implacabile: entro un certo tempo (probabilmente diverse decine di miliardi di anni) l'intera energia dell'universo sarebbe così dispersa da non permettere più l'accensione di nuove stelle e, dunque, il mantenimento di sorgenti luminose.

In pratica l'intero universo diventerebbe oscurità pura, con una temperatura ovunque intorno allo zero assoluto. Una prospettiva che decisamente può sembrare poco allettante, anche se, in effetti, possiamo non preoccuparcene affatto: si parla di scale di tempi assolutamente diversi rispetto, ad esempio, all'esistenza del sistema solare stesso, quindi figuriamoci per l'umanità.

Se l'entropia è **una funzione di stato**, allora valgono tutte le regole definite per l'entalpia, compresa la legge di Hess. Ci sono però alcune differenze, elencate di seguito.

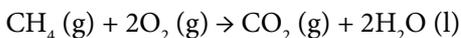
- L'entropia è una funzione di stato che dipende dalla temperatura, espressa in kelvin (K): pertanto, ad una data temperatura T, avremo S (T), espressa in J/mol K.
- Poiché è una grandezza che cresce all'aumentare della temperatura, essa è sempre positiva, $S(T) > 0$.
- Anche l'entropia si calcola, come tutte le funzioni di stato, come differenza fra due valori. Per prassi, però tutte le entropie sono calcolate come una differenza di entropia fra 0K e la temperatura considerata. Ne consegue che, poiché $S^\circ(0K) = 0$, allora varrà sempre:
 $\Delta S = S(T)$.

In altre parole, l'entropia è una funzione di stato dotata di zero naturale.

- Si avranno dunque valori di S (T) diversi a seconda dello stato di aggregazione delle sostanze considerate. Inoltre, a differenza che per l'entalpia di formazione, l'entropia di qualunque sostanza, anche quelle elementari, sarà diversa da 0. Inoltre si avranno valori di S (T) diversi a seconda dello stato di aggregazione delle sostanze considerate.
- Nelle condizioni standard l'entropia prende il nome di entropia standard e può essere indicata come: S° .

In maniera analoga alle entalpie, i valori di S° delle sostanze più comuni, misurati alle condizioni standard di pressione (1 bar) e temperatura (298 K), possono essere trovati nelle tabelle dei libri di testo di chimica e, dunque, per ricavare l'**entropia standard di reazione**, ΔS° , basterà utilizzare tali valori e la legge di Hess.

Consideriamo, ad esempio, sempre la reazione di combustione del metano:



I dati che si possono ottenere da una tabella di entropia (per una reazione dove tutti i membri sono allo stato gassoso, eccetto l'acqua che è allo stato liquido) sono:

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{CH}_4\text{g}) &= 186,2 \text{ J/mol K} \\ S^\circ(\text{O}_2\text{g}) &= 205,0 \text{ J/mol K} \\ S^\circ(\text{CO}_2\text{g}) &= 213,6 \text{ J/mol K} \\ S^\circ(\text{H}_2\text{Og}) &= 69,96 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

In base alla legge di Hess, l'entropia standard della reazione, ΔS° , sarà:

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{CO}_2) + 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{CH}_4) + 2 S^\circ(\text{O}_2)]$$

E, sostituendo i valori trovati, potremo calcolare:

$$\Delta S^\circ = [(213,6 \text{ J/mol K}) + 2 \cdot (69,96 \text{ J/mol K})] - [(186,2 \text{ J/mol K}) + 2 \cdot (205 \text{ J/mol K})] =$$

$$\Delta S^\circ = [353,5 \text{ J/mol K}] - [596,2 \text{ J/mol K}] = -242,7 \text{ J/mol K}$$

Il contributo di entropia è calcolato in J/mol K, mentre quello dell'entalpia era calcolato in kJ/mol. In effetti il primo può sembrare nettamente più piccolo del secondo, ma ricordati che, come vedremo a breve, un reale confronto tra le due grandezze può essere effettuato solo dopo aver moltiplicato l'entropia per la temperatura assoluta ($T \cdot \Delta S^\circ$), ottenendo, così un dato in J/mol effettivamente comparabile con quello dell'entalpia.

Considerando il secondo principio della termodinamica, dunque, solo un aumento generale dell'entropia in un sistema isolato potrà essere associato ad una trasformazione spontanea. In altre parole, *in un sistema isolato, la reazione sarà spontanea se $\Delta S^\circ > 0$, altrimenti sarà non spontanea.*

4. Energia libera di Gibbs: la direzione delle reazioni spontanee

Come abbiamo visto, ΔH e ΔS sono due funzioni di stato indipendenti che consentono di stabilire se i prodotti sono favoriti o meno rispetto ai reagenti ($\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$).

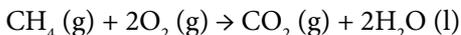
È possibile, dunque, fare una considerazione globale sulla spontaneità di una reazione, considerando, contemporaneamente le due grandezze e, di conseguenza, i due principi della termodinamica?

In effetti sì, ma solo introducendo una nuova funzione di stato: ΔG , definita **energia libera di Gibbs**, in onore del fisico statunitense Josiah Willard Gibbs, che la definì per primo nel 1873.

La relazione tra ΔH , ΔS e ΔG è definita dall'**equazione di Gibbs**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Vediamo un esempio pratico di applicazione dell'equazione. Consideriamo nuovamente la reazione di combustione del metano:



Nella definizione dell'entalpia e dell'entropia di reazione abbiamo ottenuto i seguenti dati:

$$\Delta H^\circ = -890,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -242,7 \text{ J/mol K}$$

Ne consegue che, applicando l'equazione di Gibbs per ottenere l'energia libera di Gibbs standard di reazione, ΔG° , a T ambiente, basterà calcolare:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (298,15 \cdot \Delta S^\circ) =$$

$$\Delta G^\circ = -890,3 \text{ kJ/mol} - [298,15 \cdot (-242,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K})] =$$

$$\Delta G^\circ = -890,3 \text{ kJ/mol} - (-72,36 \text{ kJ/mol}) =$$

$$\Delta G^\circ = -817,9 \text{ kJ/mol}$$

Il valore di ΔG° ottenuto è minore di 0.

A seconda del valore di ΔG di reazione, di conseguenza, potremo avere:

- $\Delta G > 0$, quando l'energia libera è assorbita dal sistema: in questo caso la reazione sarà endoergonica (e non spontanea).
- $\Delta G < 0$, quando l'energia libera è ceduta dal sistema: in questo caso la reazione sarà esoergonica (e spontanea).
- $\Delta G = 0$, rappresenta lo stadio di equilibrio (\rightarrow par. 5).

Ricorda che per ΔH si definiscono reazioni endoentalpiche ed esoentalpiche, mentre per ΔG si utilizzano i termini endoergonico ed esoergonico. Questo perché solo ΔH è una misura di calore, mentre ΔG , contenendo anche l'entropia, è una misura globale dell'energia scambiata in una reazione.

Alla luce di quanto scritto, vediamo il ruolo di ΔH° e ΔS° sui valori ottenibili di ΔG° . **Poiché l'entalpia e l'entropia della reazione sono due termini indipendenti, possono contribuire entrambi per la spontaneità o la non-spontaneità della reazione, oppure essere in contrasto tra loro. In particolare in quest'ultimo caso, la temperatura giocherà un ruolo fondamentale, in quanto un suo aumento comporta sempre un aumento netto del termine entropico che, di conseguenza, diventerà progressivamente più importante.**

La seguente tabella riassume i 4 casi possibili.

ΔH°	ΔS°	$-T\Delta S^\circ$	Quando è spontanea?
$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta S^\circ > 0$	$-T\Delta S^\circ < 0$	Sempre: $\Delta G^\circ < 0$ (esoergonica)
$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ < 0$	$-T\Delta S^\circ > 0$	Mai: $\Delta G^\circ > 0$ (endoergonica)
$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta S^\circ < 0$	$-T\Delta S^\circ > 0$	A bassa temperatura, quando $-T\Delta S^\circ < \Delta H^\circ$
$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ > 0$	$-T\Delta S^\circ < 0$	Ad alta temperatura, quando $-T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$

APPROFONDIMENTO

Abbiamo detto che anche l'energia libera di Gibbs è una funzione di stato. Questo fa sì che anche per questa valgono tutte le proprietà che abbiamo già visto per l'entalpia e l'entropia, compresa la legge di Hess.

Ne consegue che sarà possibile calcolare ΔG° a partire dalle ΔG_f° delle molecole che partecipano alla reazione. Solitamente i libri di testo riportano anche i valori di ΔG_f° per le sostanze più comuni.

Consideriamo ancora una volta la reazione di combustione del metano. Se utilizzo, invece delle entalpie e le entropie di reazione, direttamente i ΔG_f° per le specie coinvolte nella reazione (ricordando che le sostanze elementari, come visto per ΔH_f° , **hanno sempre $\Delta G_f^\circ = 0$**), avrò:

$$\Delta G_f^\circ (\text{CH}_4) = -50,79 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -237,2 \text{ kJ/mol (valore per acqua liquida)}$$

E, dunque, utilizzando la legge di Hess, potrò calcolare ΔG° della reazione come:

$$\Delta G^\circ = [\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) + 2\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_f^\circ (\text{CH}_4) + 2 \Delta G_f^\circ (\text{O}_2)]$$

Sostituendo i valori, si ha:

$$\Delta G^\circ = [(-394,4 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-237,2 \text{ kJ/mol})] - [(-50,79 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta G^\circ = [-868,8 \text{ kJ/mol}] - [-50,79 \text{ kJ/mol}] = -818,0 \text{ kJ/mol}$$

Che, al netto delle approssimazioni, è identico a quanto ottenuto utilizzando l'equazione di Gibbs per il calcolo del ΔG° della reazione.

Esercizi Unità 1

1. Quale tra i seguenti è un processo esotermico?

- 1 mol di acido acetico, condensando, cede all'ambiente 24 kJ di calore.
- 1 mol di acetone per diventare vapore assorbe 31 kJ.
- L'ambiente esterno cede al ghiaccio (1 mol) 6,0 kJ di calore per farlo fondere.
- Si deve conoscere anche l'entropia corrispondente per rispondere.

2. Se in un recipiente chiuso si è verificata una reazione endoergonica:

- A. il sistema ha ceduto energia all'ambiente.
- B. il sistema ha assorbito energia dall'ambiente.
- C. l'entalpia del sistema è aumentata.
- D. l'entropia del sistema è diminuita.

3. Il primo principio della termodinamica:

- A. stabilisce quanta energia può essere scambiata in una reazione spontanea.
- B. stabilisce quanto varia il disordine (l'entropia) a seguito di una reazione.
- C. stabilisce quanta energia può essere scambiata in una reazione, ma non dice nulla sulla spontaneità della reazione.
- D. stabilisce quanta energia può essere scambiata in una reazione, permettendo di individuare quelle spontanee.

4. Si definiscono 4 specie chimiche generiche A, B, C, D, che reagiscono secondo la reazione: $3A + B \rightarrow 2C + 3D$. Definite le 4 entalpie di formazione standard come $\Delta H_{f,A}^\circ$, $\Delta H_{f,B}^\circ$, $\Delta H_{f,C}^\circ$, $\Delta H_{f,D}^\circ$, come potrò descrivere il calcolo del ΔH° di reazione, secondo la legge di Hess?

- A. $\Delta H^\circ = [3\Delta H_{f,A}^\circ + \Delta H_{f,B}^\circ] - [2\Delta H_{f,C}^\circ + 3\Delta H_{f,D}^\circ]$
- B. $\Delta H^\circ = [2\Delta H_{f,A}^\circ + 3\Delta H_{f,B}^\circ] - [3\Delta H_{f,C}^\circ + 3\Delta H_{f,D}^\circ]$
- C. $\Delta H^\circ = [2\Delta H_{f,C}^\circ + 3\Delta H_{f,D}^\circ] - [3\Delta H_{f,A}^\circ + \Delta H_{f,B}^\circ]$
- D. $\Delta H^\circ = [2\Delta H_{f,C}^\circ + 3\Delta H_{f,D}^\circ] + [3\Delta H_{f,A}^\circ + \Delta H_{f,B}^\circ]$

5. Quale sarà la ΔG° per la reazione: $Ag_2O_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$, sapendo i seguenti valori di di entalpia di formazione e di entropia standard:

- $Ag_2O_{(s)}$, $\Delta H_f^\circ = -31,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = +121,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $O_{2(g)}$, $\Delta H_f^\circ = 0,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = +205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $Ag_{(s)}$, $\Delta H_f^\circ = 0,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = +42,55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- A. -24,00 kJ/mol
- B. 7,1 kJ/mol
- C. 7048 kJ/mol
- D. -38,18 kJ/mol

Unità 2

Cinetica ed equilibrio

1. La Cinetica chimica: la dinamica delle reazioni

Nell'unità precedente abbiamo analizzato il bilancio energetico delle reazioni, stabilendo che in una reazione spontanea, quale la combustione del metano, si ha sempre il rilascio di energia e, talvolta, anche di calore nell'ambiente circostante.

Fino ad ora ci siamo riferiti numerose volte alla combustione del metano, ma non abbiamo però mai discusso di una delle proprietà più intuitive legata a questa reazione: tutti, infatti, sappiamo che il metano in effetti brucia spontaneamente solo dopo che si è fornita una certa quantità di energia, come quella di una scintilla. Cosa significa questo?

In effetti, ancora prima di rispondere a questa domanda, non possiamo che concludere che la sola trattazione della termodinamica di una reazione non basta affatto a comprenderne completamente il comportamento. In altre parole, *la termodinamica ci permette di individuare verso quale direzione andrà una certa reazione, ma non ci dice nulla su quando e come la reazione avverrà!*

Dopo questo importante inciso, possiamo concentrarci sulla risposta alla domanda, che sarà tutt'altro che rapida: infatti sarà necessario utilizzare un ulteriore approccio complementare a quello termodinamico che è così vasto da rappresentare una vera e propria diversa branca della chimica: la **cinetica chimica**.

Questa si occupa della **dinamica delle reazioni** e permette di comprendere sia quando, sia come una reazione chimica possa effettivamente realizzarsi.

2. La teoria delle collisioni e l'energia di attivazione

Nel 1916 il chimico tedesco Max Trautz propose la sua **teoria delle collisioni** (o **degli urti**), che permise di spiegare con estrema semplicità il comportamento delle reazioni chimiche, in particolare di quelle che, nonostante una termodinamica 'favorevole', non procedono comunque a temperatura ambiente e hanno bisogno di un innesco (per esempio la scintilla per la combustione del metano). Vediamone i punti principali:

- la teoria delle collisioni parte dai concetti già descritti di agitazione termica e movimento continuo delle particelle (→ Parte B, Unità 1 e 3): sostanze disciolte in un solvente o particelle di gas, tendono a muoversi continuamente, senza alcuna direzione specifica;
- durante il loro moto libero e caotico, le particelle possono scontrarsi tra loro dando **urti elastici**, in cui le particelle 'rimbalzano', in modo del tutto analogo a due biglie che si scontrano su un tavolo;

- alcune particelle (i reagenti) possono dare urti elastici, sia, più raramente, urti efficaci: in un urto efficace le particelle dei reagenti si legano assieme per un tempo molto breve, durante il quale si forma lo stato di transizione per quella reazione;
- lo stato di transizione si dissocia istantaneamente e le particelle possono completare la reazione, dando i prodotti corrispondenti, oppure tornare allo stato iniziale dei due reagenti.

Per comprendere la teoria delle collisioni, consideriamo un esempio con una reazione molto semplice, mostrata in figura 2.1.

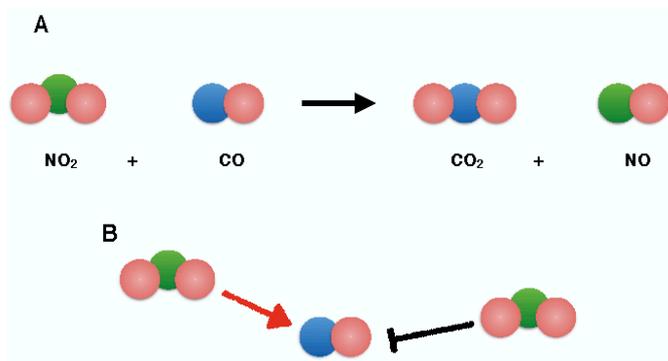
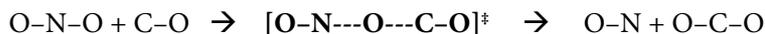


Fig. 2.1 – Teoria delle collisioni. In A viene mostrata la reazione tra NO_2 e CO per dare CO_2 e NO . Secondo la teoria delle collisioni, la reazione avverrà soltanto tra le molecole che potranno dare urti efficaci (freccia rossa in B). Tutti gli altri urti invece, non saranno efficaci e non daranno alcun prodotto, producendo solo urti elastici (l'effetto dello scontro è rappresentato dalla freccia nera, senza punta in B).

Vediamo meglio cosa succede, partendo dalla distinzione fra l'urto elastico e quello efficace per le particelle (NO_2 e CO in fig. 2.1B). L'unico modo per ottenere un urto efficace è che questo avvenga nella direzione che permette effettivamente la formazione del un nuovo legame. Nel nostro esempio, infatti, si deve formare un nuovo legame tra ossigeno e carbonio e, evidentemente, questo può avvenire solamente se i due atomi si avvicinano secondo una geometria favorevole fino ad urtarsi. Le particelle che si avvicinano lungo la direttrice ossigeno-carbonio, dunque, daranno urti efficaci, mentre tutte le altre daranno urti elastici, non reagendo affatto.

Il concetto di **stato di transizione (ST)** deriva direttamente dalla definizione di urto efficace: affinché i reagenti possano realizzare la reazione (di scambio, nel nostro esempio), dovranno instaurare un'interazione momentanea, ad alta energia (e dunque instabile) in cui tutti i reagenti sono parzialmente legati.

Ciò significa che nello stato di transizione della reazione d'esempio, il **legame covalente** (\rightarrow Parte D, Unità 1) che inizialmente lega l'atomo di O ad N perderà progressivamente di forza via via che si andrà formando il nuovo legame tra O e C. Questa situazione può essere rappresentata tramite il seguente formalismo:



La specie $[\text{O}-\text{N}---\text{O}---\text{C}-\text{O}]^*$ è detta, appunto, **stato di transizione della reazione (ST)**. Ricorda che è una specie estremamente instabile, che può esistere solo per un tempo molto breve e, successivamente, ha uguale probabilità sia di dare i prodotti della reazione, sia di restituire i reagenti originari.

Ti starai domandando a questo punto, come sia possibile che le reazioni possano procedere quantitativamente verso i prodotti, se una volta raggiunto lo stato di transizione, è equiprobabile che si ottengano i prodotti o di nuovo i reagenti di partenza. In realtà il modo migliore per spiegare questo aspetto è sfruttare un'importante rappresentazione delle proprietà cinetiche e termodinamiche delle reazioni, detta **profilo di reazione**.

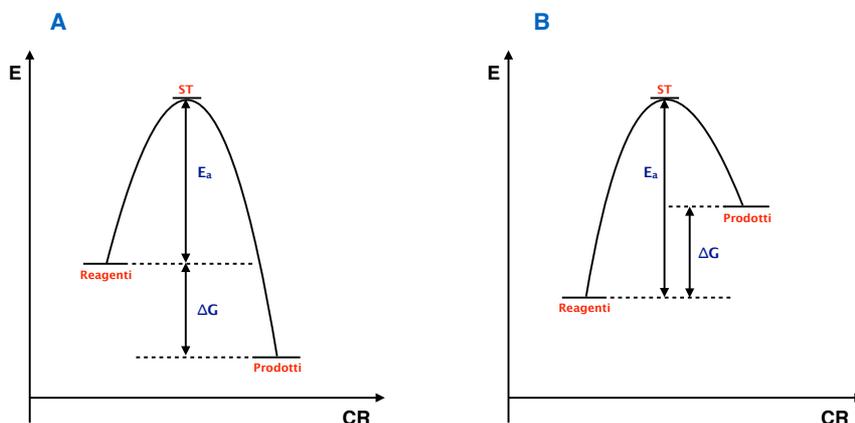


Fig. 2.2 – Profilo di reazione per una reazione esoergonica (A) e una endoergonica (B). In A e B sono riportati due esempi di profili cinetici di due reazioni: una esoergonica e spontanea (A con $\Delta G < 0$), ed una endoergonica e non spontanea (B con $\Delta G > 0$). E_a rappresenta l'energia di attivazione per le due reazioni, mentre ST la posizione dello stato di transizione.

I profili di reazioni sono veri e propri grafici, come puoi vedere in figura 2.2, dove si riportano nell'asse delle ordinate l'energia del sistema (E), mentre nell'asse delle ascisse la misteriosa **sigla CR (coordinate di reazione)**. Le coordinate di reazione sono dei parametri, quasi sempre di tipo geometrico (per esempio una distanza fra atomi o un valore angolare), scelti specificamente per ogni singola reazione, in modo da permettere un reale confronto tra profili di reazioni diverse, indipendentemente dal fatto che queste si verifichino su scale di tempi diverse.

In generale, i profili di reazione, dunque, riportano sempre:

- i livelli energetici di reagenti, prodotti e stati di transizione;
- una curva stilizzata che mostra il percorso energetico svolto dai reagenti per raggiungere lo stato di transizione e, in seguito, per raggiungere lo stato di prodotti;
- le distanze energetiche (ΔE), che sono suddivise a loro volta in due:
 - **energia di attivazione, E_a** , che è la distanza energetica tra reagenti e lo stato di transizione e, evidentemente, è **l'energia necessaria per innescare la reazione**; è la **componente cinetica** del profilo di reazione;
 - **energia libera di Gibbs, ΔG** , è la distanza energetica tra reagenti e prodotti; come puoi intuire, è assolutamente indipendente dall'energia di attivazione e, infatti, è la **componente termodinamica** del profilo di reazione.

I profili di reazione permettono di individuare facilmente reazioni spontanee e non spontanee, semplicemente osservando le posizioni energetiche reciproche di reagenti e prodotti.

Tutti i profili di reazione, dunque, presentano una componente cinetica, E_a , ed una termodinamica, ΔG . Queste due grandezze sono sempre completamente indipendenti.

L'energia di attivazione rappresenta l'energia necessaria ad ottenere un urto efficace tra due particelle di reagenti, che permetta loro di raggiungere lo stato di transizione della reazione. **È una**

vera e propria barriera di energia che deve inevitabilmente essere superata affinché la reazione possa procedere.

Molte reazioni, infatti, come la stessa combustione del metano, pur avendo un ΔG nettamente negativo, non riescono comunque ad avviarsi perché hanno una richiesta di E_a sufficientemente elevata da non permettere alla reazione di innescarsi a temperatura ambiente. Generalmente, però, se la reazione è spontanea, una volta avviata, l'energia rilasciata dalle particelle di reagenti durante la loro conversione nei prodotti è sufficiente a mantenere attiva la reazione. Quest'ultimo è proprio il caso della combustione del metano.

Resta ancora una domanda a cui rispondere: come mai le reazioni possono procedere nella direzione dei prodotti, se il loro ST ha le stesse probabilità di dare i prodotti o i reagenti stessi?

Per rispondere a questa domanda dobbiamo prima precisare che, indipendentemente dalla spontaneità o meno di una reazione, *tutte le reazioni possono procedere in entrambe le direzioni, cioè, potenzialmente, anche tutti i prodotti possono dare nuovamente i reagenti.*

La spiegazione di questo comportamento specifico, però, può essere ottenuto proprio dall'osservazione del profilo di reazione di una reazione spontanea (fig. 2.2A): abbiamo detto che, per queste, deve essere superata la barriera energetica E_a . Una volta superata questa, il 50% degli ST decadrà verso i reagenti, mentre l'altra metà lo farà verso i prodotti. Questi ultimi, però, raggiungono un minimo di energia e, per tornare allo stesso stato di transizione dal quale si sono ottenuti, avrebbero bisogno di molta più energia: $E_{aINV} = -\Delta G + E_{aDIR}$.

Nei fatti la barriera energetica diventa così forte che, man mano che i prodotti si formano, praticamente questi risultano bloccati nel minimo di energia ottenuto. I reagenti rimasti, invece, possono continuare la reazione, raggiungendo più facilmente l'ST e, ogni volta, passando per metà a prodotti, senza che (praticamente!) nessuno di questi possa tornare allo stato di reagente. Dunque, man mano che i reagenti danno i prodotti, quest'ultimi si accumulano e la reazione procede fino ad essere quantitativa.

In realtà quanto detto non è sempre vero: a brevissimo vedremo come molte reazioni hanno barriere di E_a simili per reagenti e prodotti e, pertanto, in questi casi, invece di dare i prodotti quantitativamente, stabiliscono una condizione di equilibrio chimico tra reagenti e prodotti, in cui entrambi sono presenti in quantità apprezzabili.

3. Contributi alla cinetica della reazione

La differenza principale tra le componenti cinetiche e termodinamiche di una reazione è che, mentre ΔG è **un valore fisso**, ad una data condizione di T e P, e dipende solo dalla quantità e dalla composizione della miscela di reazione, **la componente cinetica della reazione può essere radicalmente modificata**, agendo su diversi fattori. Vediamo brevemente i principali.

Concentrazione dei reagenti

Una concentrazione maggiore farà sì che molte più particelle urtino tra loro e, evidentemente, questo aumenterà esponenzialmente anche le possibilità di ottenere urti efficaci tra queste, aumentando la velocità della reazione (→ par. 4).

Temperatura di reazione

Abbiamo visto fin dalla definizione del concetto di **agitazione termica** (→ Parte B, Unità 1 e 3) come la temperatura sia direttamente legata all'energia delle particelle. Un aumento di tempe-

ratura, quindi, aumenterà il numero di urti tra queste, favorendo un aumento netto della cinetica della reazione, aumentando la velocità della reazione (\rightarrow par. 4).

Uso di catalizzatori

I **catalizzatori** (fig. 2.3) sono specie di origine artificiale o biologica che sono in grado di favorire una reazione chimica.

Non possono intervenire sulla termodinamica della reazione, ma possono intervenire fortemente sulla cinetica, riducendo nettamente l'energia necessaria all'attivazione della reazione.

I catalizzatori agiscono sui reagenti realizzando una reazione a due *step*, in cui si ha la formazione un **intermedio stabile** con il catalizzatore legato direttamente ai reagenti (R-CAT).

Vi sono dunque due stati di transizione, ST^1 e ST^2 , con due rispettive energie di attivazione, E_{a1} e E_{a2} . In generale, però, il loro valore totale ($E_{a1} + E_{a2}$), risulta sempre nettamente inferiore a quello della reazione senza catalizzatore.

R-CAT ha una struttura generalmente ottimizzata per avvicinare ottimamente i reagenti, ponendoli uno di fronte all'altro nella geometria richiesta dal nuovo legame che si deve formare. La seconda reazione, infatti, ha E_{a2} particolarmente bassa e permette di ottenere velocemente i prodotti, liberando il catalizzatore per un nuovo ciclo.

I catalizzatori, infatti, vengono sempre rilasciati integri al termine di ogni ciclo e sono pronti a interagire con nuove molecole di reagenti (si dice che *si rigenerano ad ogni ciclo*). Questo fa sì che possono essere utilizzati in piccole quantità (dette, appunto, catalitiche).

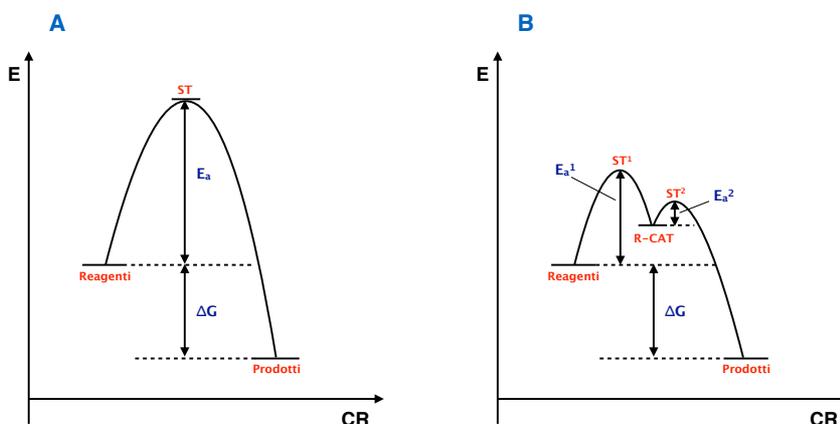


Fig. 2.3 – Confronto tra un profilo di reazione per una reazione esoergonica (A) e per la stessa reazione in seguito all'azione di un catalizzatore (B). I catalizzatori non possono mai modificare la termodinamica (ΔG) della reazione, ma possono intervenire nella cinetica, abbassando l'energia necessaria per l'attivazione delle due reazioni e favorendo nettamente la reazione catalizzata rispetto a quella 'normale'.

L'industria chimica utilizza i catalizzatori per molti processi importanti, dalla produzione di farmaci e alimenti alla siderurgia. Generalmente il loro uso in un processo è particolarmente ricercato, in quanto migliorano nettamente la resa delle reazioni chimiche e la purezza dei prodotti, senza però che sia necessaria l'aggiunta di nuovi reagenti: i catalizzatori, infatti, sono sempre aggiunti in quantità minime e danno pochi problemi di smaltimento e recupero.

Nonostante il largo uso nell'industria, i migliori catalizzatori restano ancora oggi quelli biologici: gli **enzimi** cioè proteine degli organismi viventi implicati in reazioni biochimiche (cioè

reazioni chimiche che servono per la vita). Sono così efficienti e specifici, che gli organismi ne utilizzano migliaia di tipi diversi, specificamente creati per un certo compito.

4. La velocità di reazione e l'equilibrio chimico

Il profilo di reazione in funzione della coordinata di reazione (CR) permette di analizzare ottimamente il profilo energetico di una reazione, ma non di osservarne nel dettaglio l'andamento rispetto al tempo.

La **velocità di reazione**, infatti, viene definita in modo analogo alla definizione di velocità di un corpo come:

$$V_{\text{reazione}} = \text{variazione di concentrazione di un composto (mol/l) / tempo trascorso (s)}$$

Che può essere riscritta in forma compatta come:

$$V_{\text{reazione}} = \Delta[\text{composto}] / \Delta t$$

Ovviamente, come per la velocità nello spazio, la **velocità di reazione istantanea** potrà essere definita anche in **forma differenziale**:

$$V_{\text{reazione}} = d[\text{composto}] / dt$$

Consideriamo ora una generica reazione, in cui da due specie che interagiscono (A e B) si formano due nuove specie (C e D):

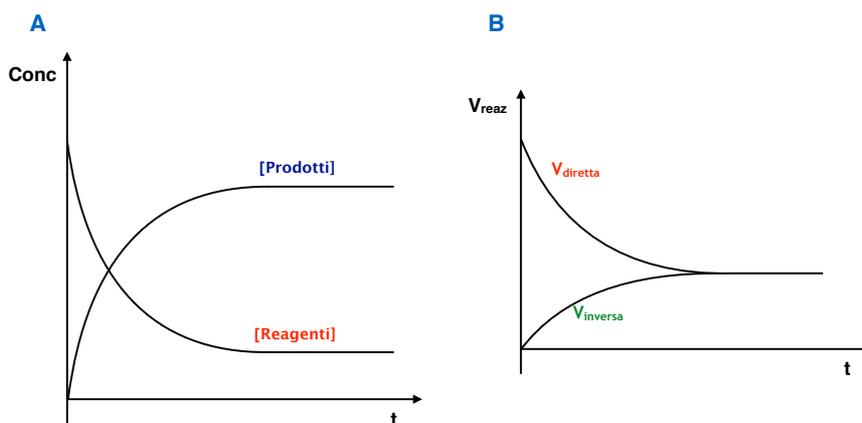


Fig. 2.4 – Variazioni di concentrazione e velocità durante una reazione. In A è mostrata la variazione di concentrazione di reagenti e prodotti in seguito ad una reazione chimica. Entro un certo tempo la variazione di concentrazione rallenta, fino ad annullarsi. In B è mostrato il confronto tra il grafico della velocità di reazione diretta e inversa nello stesso lasso di tempo. Il momento in cui le due velocità coincidono, è lo stesso in cui la concentrazione di reagenti e prodotti smette di cambiare: ci troviamo all'equilibrio.

In questo caso le velocità istantanee di tutte le specie avranno evidentemente lo stesso valore assoluto, ma con segno diverso fra reagenti e prodotti. Potremo scrivere:

$$V_{\text{reazione}} = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt = d[D]/dt$$

Il grafico di figura 2.4 mostra una tipica curva di variazione di concentrazione per una reazione e la corrispondente curva che mostra la variazione di velocità (V_{diretta} in calo da un massimo iniziale).

L'analisi dei due grafici permette di ottenere importanti informazioni sulla cinetica della reazione. Generalmente **si divide l'analisi in due parti distinte**: i primi istanti, in cui la concentrazione dei prodotti è trascurabile e la velocità della reazione è massima, e la parte finale, in cui le concentrazioni di reagenti e prodotti si stabilizzano e non cambiano ulteriormente, mentre la velocità di reazione diviene **asintotica**. Vediamo le due parti nel dettaglio.

La prima parte della reazione: l'equazione cinetica

Lo studio cinetico delle reazioni ha dimostrato che tutte le reazioni, in questa prima fase, mostrano un andamento della velocità che può essere ricondotto ad equazioni cinetiche analoghe a quella riportata sotto:

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^n \cdot [B]^m$$

dove:

- k = costante cinetica della reazione;
- n, m = coefficienti cinetici della reazione (si misurano solo sperimentalmente).

I coefficienti cinetici della reazione sono proprietà intrinseche della reazione stessa, dipendenti dal suo specifico meccanismo, e, in parte, rappresentano il tipo di interazione che deve avvenire tra i reagenti per avere un urto efficace.

Non sono i coefficienti stechiometrici della reazione! Infatti non possono essere determinati dalla reazione bilanciata, ma vanno misurati sperimentalmente.

La somma dei coefficienti cinetici permette di ricavare l'**ordine della reazione**. Nel nostro esempio avremo:

$$\text{ordine della reazione} = n + m$$

In realtà gli ordini possibili per una reazione sono molto limitati. I più comuni sono: 0, 1, 2 e 3. A questi corrispondono le seguenti possibilità:

Ordine 0

$$V_{\text{reazione}} = k$$

Ordine 1

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^1$$

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^{1/2} \cdot [B]^{1/2}$$

Ordine 2

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^2$$

$$V_{\text{reazione}} = k [A] \cdot [B]$$

Ordine 3

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^3$$

$$V_{\text{reazione}} = k [A]^2 \cdot [B]$$

$$V_{\text{reazione}} = k [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

L'Ordine 3 prevede che una terza specie fra i reagenti partecipi attivamente alla reazione ed è un caso piuttosto raro: di solito, in presenza di più reagenti, questi interagiscono a due a due, secondo una delle cinetiche proposte. L'ordine 0 per una reazione, invece, significa che la sua velocità è completamente indipendente dalla concentrazione dei reagenti (ma dipende sempre da k).

Evidentemente ad ogni ordine corrisponderà una specifica curva (una retta nei casi dell'ordine 0 e 1), ma ricorda che questa riguarda un'approssimazione valida solamente il primo tratto di una curva di reazione: indipendentemente dall'ordine iniziale, entro un certo tempo la velocità di reazione raggiungerà un asintoto, come mostrato in fig. 2.4B.

Per **esempi più specifici sugli ordini delle reazioni** e sulla forma delle curve si rimanda al ripasso personale.

La seconda parte della reazione: l'equilibrio chimico

Quando si pensa ad una reazione chimica, è facile pensare ad una trasformazione che, indipendentemente dalla sua durata, comporti la scomparsa totale dei reagenti e l'ottenimento dei prodotti corrispondenti. Molte reazioni, in effetti, si comportano proprio in questo modo, e sono dette **quantitative**.

In effetti, però, **le reazioni quantitative sono solo un caso limite di equilibrio chimico**, che, invece, permette di descrivere correttamente tutte le reazioni chimiche.

Cerchiamo adesso di comprendere il significato del concetto di equilibrio chimico. Iniziamo analizzando proprio i grafici di fig. 2.4. Come avrai notato le concentrazioni di reagenti e prodotti, dopo un certo tempo, smettono di cambiare, indicando che la reazione 'si è conclusa'. Tuttavia, in questo caso, la reazione si è conclusa prima di terminare la conversione dei reagenti nei prodotti: è infatti evidente che nella miscela finale sono presenti sia i reagenti (in quantità molto piccola, ma apprezzabile), che i prodotti.

Non è l'unica stranezza che potresti aver notato: se consideriamo il grafico della velocità diretta (fig. 2.4B), quando le concentrazioni di reagenti e prodotti smettono di cambiare, questa non scende a zero, come ci potremmo aspettare, ma diviene asintotica con un valore ben diverso da zero.

Queste 'stranezze' possono essere spiegate correttamente dal concetto di equilibrio chimico: *le reazioni chimiche, infatti, non si arrestano quando tutti reagenti sono stati convertiti nei prodotti, ma quando il sistema ha raggiunto il suo equilibrio chimico.*

L'**equilibrio chimico è un concetto che unisce termodinamica e cinetica**, ma, evidentemente, dipende direttamente dalla prima: quando abbiamo definito il ΔG della reazione, abbiamo detto che questo dipende dalla concentrazione (oltre che dalla T). Ciò significa che, durante lo svolgimento della reazione, ΔG cambierà progressivamente in base al cambiamento delle concentrazioni di reagenti e prodotti, fino ad arrivare inevitabilmente a $\Delta G = 0$, che corrisponde, appunto, all'equilibrio del sistema e ad un **punto di minimo energetico**.

Il punto in cui si ottiene l'equilibrio chimico, dunque, dipende unicamente dalla termodinamica del sistema e non necessariamente richiede che la concentrazione dei reagenti sia azzerata completamente:

- se la reazione non è quantitativa, dunque, si parla di reazioni di equilibrio;
- se si ha una reazione quantitativa l'equilibrio sarà completamente spostato verso i prodotti, anche se piccole tracce di reagenti potranno essere sempre individuate.

La **componente cinetica** permette invece di spiegare perché le velocità di reazione non si azzerano una volta raggiunto l'equilibrio: infatti, anche se le concentrazioni di reagenti e prodotti non cambiano più, la reazione continua comunque ad avvenire, ad una velocità fissa.

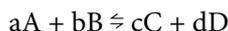
Le concentrazioni macroscopiche non possono però cambiare ulteriormente, perché una volta raggiunto l'equilibrio anche la velocità della reazione inversa (quella che dai prodotti produce i reagenti) diventa fissa e con valore esattamente uguale a quello della reazione diretta (come mostrato in fig. 2.4B).

Ne consegue, quindi, che **l'equilibrio non blocca affatto la reazione**: ovviamente le condizioni cinetiche (la temperatura in primo luogo) che hanno permesso la reazione non sono scomparse e i reagenti e i prodotti possono ancora produrre urti efficaci per superare la barriera dell'energia di attivazione. Tuttavia, *allo stesso tempo si formano e scompaiono allo stesso modo reagenti e prodotti*, secondo la velocità di reazione asintotica nel grafico in fig. 2.4B.

Questo particolare comportamento per le reazioni chimiche fa sì che l'equilibrio chimico sia definito, correttamente, **equilibrio chimico dinamico**.

5. Studiare l'equilibrio chimico: la costante di equilibrio

Anche lo studio dell'equilibrio chimico si presta ad una trattazione matematica molto efficace, come già visto per gli aspetti termodinamici. Una generica reazione di equilibrio, infatti, riporta il simbolo \rightleftharpoons (per indicare che la reazione non è quantitativa) e può essere descritta come:



secondo la **legge dell'equilibrio chimico**, formulata dai chimici **Guldberg** e **Waage** nel 1864, possiamo definire una **costante di equilibrio** per la reazione come:

$$K_{eq} = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

La legge dell'equilibrio chimico spiega perfettamente quanto scritto in precedenza: nel momento in cui la reazione raggiunge il suo equilibrio, il rapporto tra le concentrazioni si stabilizza e, pertanto, queste non possono cambiare ulteriormente.

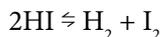
La particolare struttura della costante di equilibrio spiega perfettamente anche perché questo comportamento non viene osservato nelle **reazioni quantitative**: in questo caso, infatti, K_{eq} è così grande che la concentrazione dei reagenti (al denominatore) risulta praticamente nulla.

Allo stesso modo, reazioni con K_{eq} particolarmente piccolo, non procederanno affatto verso i reagenti. In pratica solo reazioni con K_{eq} compreso tra 10^{-8} e 10^8 potranno essere studiati come veri equilibri. In tutti gli altri casi le reazioni saranno quantitative verso i reagenti (cioè non avverranno affatto) o verso i prodotti.

Come posso utilizzare la legge dell'equilibrio chimico? Vediamo due esempi pratici.

1. Prevedere la concentrazione delle specie all'equilibrio, quando si parte dai soli reagenti

Supponiamo di avere una soluzione 1 M di HI e di voler conoscere i valori di concentrazione all'equilibrio delle specie in gioco nella reazione:



sapendo che, per questa reazione, a $T = 700\text{K}$, $K_{\text{eq}} = 54$

dalla legge dell'equilibrio chimico posso calcolare:

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] / [\text{HI}]^2$$

In questo tipo di esercizi dobbiamo decidere liberamente a quale valore assegnare la x e calcolare tutti i termini dell'equazione rispetto all' x scelto. Nel nostro caso la cosa più conveniente è assegnare la x come $[\text{H}_2] = x$ (in modo così che valga anche $[\text{I}_2] = x$). In questo caso, si avrà anche:

$$[\text{HI}] = [\text{HI}]_{\text{INIZIALE}} - 2x$$

Infatti, per ogni mole di HI persa (pari a $2x$), otterrò mezza mole di H_2 e I_2 (pari a x). Possiamo riassumere il tutto nella seguente tabella.

	n(HI)	n(H₂)	n(I₂)
Inizio della reazione	1,0 mol	0	0
Equilibrio chimico	(1,0 - 2x) mol	x mol	x mol

A questo punto, basterà sostituire quanto descritto per l'equilibrio chimico per risolvere il nostro problema matematico:

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] / [\text{HI}]^2 =$$

$$54 = x \cdot x / (1,0 - 2x)^2 = x^2 / (1,0 - 2x)^2$$

$$7,3 = x / (1,0 - 2x)$$

Da cui puoi facilmente ricavare: $x = 0,47$ mol, cui corrisponde:

$$n(\text{HI}) = 0,06 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,47 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 0,47 \text{ mol}$$

Come puoi vedere basta una costante di equilibrio relativamente bassa, come quella di questa reazione, per ottenere una reazione quasi quantitativa. Infatti la reazione ha una **resa teorica** del 94%!

ATTENZIONE:

- La K_{eq} dipende dalla temperatura. I valori comunemente riportati in tabelle nei libri, infatti, sono tutti relativi alle condizioni standard. Un cambio di temperatura farà cambiare anche la della K_{eq} reazione (vedi il principio di Le Châtelier, → paragrafo seguente).
- Nei calcoli dell'equilibrio chimico si fa spesso moltissima confusione fra concentrazione e moli. In effetti la K_{eq} è definita tramite un rapporto delle concentrazioni. Tuttavia ricordati che durante una reazione si scambiano solo e solamente atomi tra reagenti e, di conseguenza, solo le moli possono riportare questo processo a livello macroscopico. Per svolgere correttamente i calcoli, dunque, dovresti sempre considerare il rapporto tra le moli e il volume di solvente in ogni calcolo, complicandolo non poco. Solitamente nelle Scuole Superiori si preferisce semplificare utilizzando sempre esempi in cui $V = 1\text{ l}$ che, infatti, permettono di svolgere i calcoli direttamente tra le molarità dei reagenti. Come vedrai in molti esercizi di stechiometria più complessi, questa è solo un'approssimazione che non può essere fatta se V non è 1 l ! Approfondisci cercando alcuni esempi specifici se non ti torna quanto detto.
- Ricordati che la K_{eq} si applica solamente ad un unico stato di aggregazione: o liquido o gassoso. Non puoi mettere insieme concentrazioni gassose e liquide in un calcolo! Eventuali specie in fasi diverse da quella principale, quindi, dovranno essere sostituite nella K_{eq} con: [composto]FASE DIVERSA = 1.
- Ricordati che la legge cinetica e la legge dell'equilibrio, seppur simili, danno un significato diverso ai coefficienti presenti: quelli della legge cinetica sono coefficienti cinetici (la cui somma fornisce l'ordine della reazione) e sono diversi dai coefficienti stechiometrici, tanto che devono essere sempre misurati sperimentalmente. Quelli della legge dell'equilibrio, invece, sono semplicemente i coefficienti stechiometrici della reazione e possono essere facilmente trascritti dalla reazione bilanciata correttamente.

2. Prevedere la direzione della reazione, conoscendo la concentrazione delle specie di reazione

Conoscendo la K_{eq} di una reazione, note le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti (non di equilibrio, quindi!), sarà possibile stabilire la direzione della reazione stessa.

Come abbiamo visto, infatti, una reazione con una K_{eq} compatibile con l'instaurarsi di un equilibrio chimico, può procedere in entrambe le direzioni con una certa facilità. Se mi trovo, però, al di fuori della condizione di equilibrio (verso i reagenti o i prodotti: non importa), allora la reazione procederà in modo da raggiungere il proprio equilibrio, andando in direzione opposta all'eccesso.

Per comprendere chiaramente il significato di quanto scritto, si utilizza il concetto di **coefficiente di reazione (Q)**: la sua definizione è identica a quella di K_{eq} , ma viene calcolato con concentrazioni che non sono quelle all'equilibrio. Ne consegue che vale:

$$Q = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

Con le concentrazioni $[C]$, $[D]$, $[A]$, $[B]$ riferite ad un momento diverso dall'equilibrio della reazione, per esempio nel momento iniziale in cui si inizia ad analizzare un sistema.

Ne consegue che Q sarà in generale diverso da K_{eq} , ma **se siamo all'equilibrio**, vale sempre:

$$Q = K_{eq}$$

Vediamo adesso un esempio pratico, riferendosi ancora alla dissociazione dell'acido iodidrico, HI, appena descritta. Potremo individuare 3 esempi riferiti a concentrazioni diverse e, in base a queste, descrivere correttamente la direzione della reazione:

	[HI]	[H ₂]	[I ₂]	Q	Q/K _{eq}	Reazione
Eq. chimico	0,06 M	0,47 M	0,47 M	54	Q = K _{eq}	Equilibrio
Esempio 1	1,0 M	0,25 M	0,25 M	0,0625	Q < K _{eq}	Diretta (→)
Esempio 2	0,05 M	1,0 M	1,0 M	1600	Q > K _{eq}	Inversa (←)

Come avrai notato, in questo caso si sono utilizzate le concentrazioni e non le moli. L'uso delle moli, come appena spiegato, è sicuramente equivalente solamente nel caso in cui i volumi considerati sono tutti unitari (1l).

6. Il principio di Le Châtelier o dell'equilibrio mobile

Il fatto che un sistema lontano dall'equilibrio si modifichi spontaneamente in modo da raggiungere l'equilibrio è uno dei concetti più importanti della chimica moderna. Ovviamente la chiave di lettura è sempre dovuta ai due principi della termodinamica che stabiliscono che un sistema debba modificarsi per raggiungere un minimo di energia.

Quanto descritto è stato generalizzato nella formulazione nel 1885 del **principio di Le Châtelier**, dal chimico francese Henry Louis Le Châtelier: *ogni sistema chimico che subisca una perturbazione esterna, agirà in modo spontaneo per minimizzarne gli effetti*.

Un esempio pratico che possiamo fare è proprio il riferimento alla definizione di Q appena osservata: se il sistema si trova all'equilibrio e viene immessa una certa quantità di un reagente (HI), allora il sistema non si trova più all'equilibrio (infatti $Q < K_{eq}$) e, secondo il principio di Le Châtelier, il sistema evolverà per 'annullare' gli effetti di questa aggiunta, producendo spontaneamente un quantitativo maggiore di prodotti, in modo da ripristinare la relazione $Q = K_{eq}$. Evidentemente l'aggiunta di un prodotto (ne basta uno solo), comporterà l'effetto opposto.

La definizione del principio di Le Châtelier non riguarda solamente l'addizione o la sottrazione di reagenti e prodotti, ma anche le **variazioni di pressione e temperatura**. Quest'ultima, però, porta non solo ad un cambiamento generale di tutte le concentrazioni di reagenti e prodotti, ma ad un cambiamento del valore stesso di K_{eq} .

Il principio di Le Châtelier ha un'importanza enorme nella chimica e nella nostra realtà di ogni giorno. Infatti, se i sistemi tendono spontaneamente a spostarsi verso i prodotti, a seguito della rimozione di questi ultimi, allora basta sottrarre i prodotti ottenuti da una reazione per rendere quantitative tutte le reazioni chimiche che non lo sarebbero. Si pensi per esempio alle reazioni che comportano la formazione di un gas: se lascio il sistema aperto e lascio allontanare il gas dall'ambiente di reazione, allora anche se la reazione avesse una K_{eq} spostata nettamente verso i reagenti, la reazione diventerà comunque quantitativa. È proprio per il Principio di Le Châtelier che una pozza d'acqua riesce effettivamente a seccarsi all'aria (il vento, infatti, sottrae continuamente il vapore al sistema), ma non lo fa se si isola il sistema, richiudendolo, ad esempio, con un recipiente.

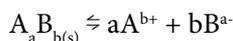
Vedremo applicazioni importanti del principio di Le Châtelier nella prossima unità e nella prossima Parte G, ma ricorda sempre che questo è un principio generale e trova applicazioni universalmente nella chimica di tutti i giorni e in quella industriale.

7. Un esempio di equilibrio: il prodotto di solubilità

Lo studio della **precipitazione dei sali** è uno degli esempi più chiari di come gli equilibri possano essere influenzati dalle perturbazioni esterne: quando aggiungi un sale in soluzione questo si dissocia negli ioni che lo compongono, dando una reazione di **dissociazione**. Gli ioni vengono stabilizzati dalle molecole di acqua, tramite una reazione di **solvatazione** (→ Parte D).

Lo scioglimento di un sale in acqua, però, non è una reazione che può andare avanti all'infinito: se non aumento il volume di acqua, entro una certa quantità di sale aggiunto, si raggiungerà la **saturazione**, cioè la *massima concentrazione di ioni che possono essere sciolti in soluzione per un determinato sale*. Ulteriori aggiunte di sale, infatti, non daranno soluzioni più concentrate in ioni, ma vedranno il semplice accumulo del sale stesso sul fondo del contenitore.

La condizione di saturazione per ogni sale rappresenta un equilibrio della propria reazione di dissociazione, che viene descritto tramite la definizione di una **costante del prodotto di solubilità** K_{ps} . Per una generica reazione:



Il prodotto di solubilità sarà:

$$K_{ps} = [A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b$$

Dove non compare $[A_a B_b]$, in quanto, come abbiamo detto, gli equilibri possono riguardare solo specie nella stessa fase. Questa semplificazione, però, spiega perfettamente perché le concentrazioni di saturazione sono fisse ad una data temperatura ed eventuali aggiunte ulteriori di sale non fanno cambiare ulteriormente le concentrazioni.

Ovviamente, se le concentrazioni di $[A^{b+}]$ e $[B^{a-}]$ non sono ancora alla saturazione, allora potrò verificare il valore di $Q < K_{ps}$ (unico caso possibile) e, infatti, potremo aggiungere ancora sale fino a raggiungere effettivamente l'equilibrio.

Ricordati che la K_{ps} , per come è descritta, definisce la forza della reazione di dissociazione di un sale in soluzione e, quindi, valori più grandi di K_{ps} corrispondono a solubilità maggiori del sale in soluzione. Anche per la K_{ps} valgono le stesse regole descritte dal principio di Le Châtelier. In particolare:

- *la temperatura favorisce sempre una maggiore dissociazione*. Pensa semplicemente allo scioglimento dello zucchero da tavola: in un bicchiere di acqua calda si scioglierà molto più rapidamente che nell'acqua a temperatura ambiente;
- la presenza di ulteriori sali in soluzioni, con ioni a comune danno un effetto che spinge verso la minore solubilità entrambi i sali. Questo effetto è detto dello **ione a comune**.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Osserva esempi per i vari **ordini di reazione** cinetici, tra cui il **decadimento radioattivo** (importante per la salute, ma anche in tecniche analitiche forensi e archeologiche, come la **datazione al carbonio-14**).
- Studia l'**equazione di Arrhenius**, che permette di analizzare a livello matematico la dipendenza della velocità di reazione dalla sua energia di attivazione.
- Osserva alcuni esempi dell'**azione degli enzimi** e di **catalizzatori industriali**, come il palladio nelle idrogenazioni catalitiche.

- Analizza alcuni esempi in cui la concentrazione delle soluzioni delle quali si studiano gli equilibri non sono in $V = 1\text{L}$.
- Prova a studiare alcuni esempi di *prodotti di solubilità*, con gli esempi relativi allo *ione a comune*.

Esercizi Unità 2

1. Per la reazione: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, alla temperatura di 450 K la costante di equilibrio K_{eq} è pari a 4,62. Un sistema ha le seguenti concentrazioni: $[\text{SO}_3] = 0,500\text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,00855\text{ M}$; $[\text{SO}_2] = 0,254\text{ M}$. In quale direzione prevedi si sposterà il sistema?

- Il sistema si sposta verso i prodotti.
- Il sistema si sposta verso i reagenti.
- Il sistema è all'equilibrio.
- Dipende dalla ΔG della reazione.

2. Considera la reazione: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Sapendo che l'equazione cinetica è: $V = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$, qual è l'ordine della reazione?

- Ordine 2.
- Ordine 1.
- Ordine 3.
- Ordine 0.

3. Una reazione è all'equilibrio se:

- tutti i reagenti sono stati trasformati nei prodotti.
- la velocità di reazione si è azzerata.
- le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti sono identiche.
- le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non cambiano nel tempo.

4. Un catalizzatore altera la velocità di una reazione chimica:

- abbassando l'energia di attivazione della reazione.
- cambiando la termodinamica della reazione.
- modificando la K_{eq} della reazione.
- utilizzando il principio di Le Châtelier.

5. Consideriamo la seguente reazione di dissociazione: $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Se si ha $[\text{PCl}_5] = 0,72\text{ M}$ e sappiamo che $K_{\text{eq}} = 0,5$, quali saranno le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio, rispettivamente $[\text{PCl}_5]$, $[\text{PCl}_3]$ e $[\text{Cl}_2]$?

- 0,72 M; 0 M; 0 M
- 0,32 M; 0,40 M; 0,40 M
- 0 M; 0,72 M; 0,72 M
- 0 M; 0,36 M; 0,36 M

Parte G – Equilibri concertati

Le reazioni acido-base e le ossidoriduzioni (redox) sono le reazioni più importanti in chimica. Esse si basano sullo scambio di protoni (ioni H^+), nelle prime, e di elettroni (e^-) nelle seconde, secondo dei meccanismi concertati che coinvolgono sempre una coppia, acido/base o redox.

In entrambi i casi, lo studio degli equilibri chimici che si formano tra le specie presenti, permette di osservare il loro comportamento e prevedere l'andamento delle reazioni e osservare gli effetti di eventuali perturbazioni.

Le applicazioni di carattere tecnologico, industriale e biologico di queste reazioni sono enormi e, di conseguenza, questi argomenti sono molto importanti per qualunque studio di chimica e, ovviamente, saranno presenti in qualunque corso (ed esame!) universitario di ambito scientifico.

COSA DOVRESTI GIÀ SAPERE

Tavola periodica e periodicità delle proprietà degli elementi

Legami chimici

Nomenclatura

Proprietà delle soluzioni

Equilibrio chimico e cenni di termodinamica

Unità 1

Teorie acido-base. Equilibri e misura del pH

1. Teorie acido-base

Le teorie acido-base principali sono definite in base ai chimici che le formularono: **Arrhenius**, **Brønsted-Lowry** e **Lewis**. Ricorda che, seppur successive temporalmente nella loro formulazione, sono tutte e 3 valide e differiscono, piuttosto, per il campo di applicazione, via via più vasto.

Teoria di Arrhenius (1887)

Acidi: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Basi: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Teoria di Brønsted-Lowry (1922)

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Coppie Acido/Base Coniugate: HCl/Cl^- ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$

Teoria di Lewis (1923)

$\text{BF}_3 + |\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$

Acido: BF_3

Base: $|\text{NH}_3$

In generale, la **Teoria Brønsted-Lowry** è quella oggi comunemente utilizzata nella maggior parte delle applicazioni del concetto di acido e base. Essa ebbe il pregio di definire il concetto di **meccanismo concertato** per il trasferimento di ioni H^+ tra acidi e basi coniugati. Tale meccanismo prevede che un acido possa diventare una base (coniugata), solamente se contemporaneamente una base riceve lo ione H^+ rilasciato, diventando a sua volta un acido (coniugato). Come vedremo a breve un meccanismo simile si ha anche nel trasferimento di elettroni fra le coppie redox durante le reazioni di ossidoriduzione (\rightarrow Unità 2).

La Teoria Brønsted-Lowry prevedeva anche che il solvente acquoso diventasse semplicemente uno dei tanti sistemi acido-base, anche se con caratteristiche molto peculiari (vedi più avanti). La Teoria, di conseguenza, permise anche per la prima volta di espandere il concetto di acidi e basi anche al di fuori delle soluzioni acquose.

La **teoria di Lewis**, invece, prevede un campo di applicazione molto più ampio: essa descrive una tipica reattività di chimica in cui un legame covalente tra composti diversi si forma grazie alla **donazione di una coppia di elettroni** da parte di una specie (detta base di Lewis) e all'**accettazione** di questi da parte di un'altra specie (detta acido di Lewis).

Se consideriamo una coppia acido/base coniugata secondo Brønsted-Lowry, questa mantiene esattamente le stesse proprietà anche secondo la definizione della Teoria di Lewis, che, infatti, la ingloba come caso particolare.

2. Il pH

Come puoi vedere in qualunque libro di testo, il pH, che misura la scala di acidità e basicità in soluzioni acquose, è definito come:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

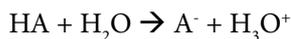
La **definizione di pH** può sembrare poco chiara, ma è costruita in modo da poter stimare la concentrazione di ioni H^+ in soluzione con la massima facilità. Queste concentrazioni, nella prassi di laboratorio, sono sempre inferiori a 1M e, pertanto, dovrebbero essere riportate tutte con notazione scientifica 10^{-x} .

La definizione di pH, permette innanzitutto di 'comprimere' le differenze di concentrazioni in una scala di soli 14 punti e, inoltre, con l'inversione del segno, fa sì che tutti questi valori siano positivi, anche se questo porta ad avere una scala 'rovesciata' dove i valori più piccoli sono in realtà quelli corrispondenti alle concentrazioni più alte.

Se ti senti confuso su quali sono i valori di un pH acido o di un pH basico, ti basterà ricordare un paio di esempi, che potrai tenere come punti di riferimento ai quali confrontare il tuo valore di pH: per esempio l'acido acetico (pH = 2,4 per concentrazioni 1M in soluzioni acquose) e l'idrossido di sodio (pH = 14 per soluzioni acquose con concentrazione 50g/l). Ricordati, quindi, che, posto 7 come il pH neutro, tutti i valori sotto 7 rappresentano soluzioni acide e quelli sopra 7 invece rappresentano soluzioni basiche.

3. Acidi e basi forti, deboli e costanti di dissociazione

L'**equilibrio di dissociazione** degli acidi (K_a) e delle basi (K_b), partendo direttamente dalla teoria di Brønsted-Lowry, permette di definire il comportamento degli acidi e delle basi in soluzione acquosa esattamente come un qualunque **equilibrio chimico** (→ Parte F, Unità 2). Un equilibrio di dissociazione di un acido, per esempio, avrà sempre la forma:



E, di conseguenza, la sua K_a (costante di dissociazione dell'acido) potrà essere calcolata come:

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

NOTA BENE: la concentrazione di H_2O , come avrai visto, non viene riportata, in quanto considerata costante rispetto alla variazione (trascurabile) dovuta alla partecipazione di una piccola parte di molecole all'equilibrio acido-base.

Misurando le K_a delle reazioni di dissociazione dei principali acidi, è possibile classificarli in base alla propria forza, cioè alla capacità di **dissociarsi** (\rightarrow Parte D, Unità 6) in soluzione. Gli acidi forti, che sono completamente dissociati in soluzione, hanno delle K_a elevatissime, mentre gli acidi deboli (ad esempio l'acido acetico), daranno dissociazioni incomplete e, di conseguenza, il calcolo della K_a sarà meno intuitivo e semplice da risolvere, dato che si ha la formazione di un equilibrio chimico comprendente tutti gli acidi e le basi coniugate.

Gli esercizi su questo argomento possono risultare piuttosto 'ostici'. Prova a vedere il tuo livello nelle domande di questa unità e, se lo ritieni necessario, fai un po' di pratica sfruttando gli esercizi presenti in qualunque libro di testo.

Ovviamente se consideriamo le basi, potremo fare esattamente le stesse considerazioni, definendo la costante di associazione delle basi (K_b) e suddividendo le basi in forti e deboli. Nei libri troverai delle tabelle riassuntive che riportano i valori tipici per i principali acidi e le principali basi.

ATTENZIONE:

- Gli equilibri acido-base, come tutti gli equilibri, reagiscono agli effetti delle perturbazioni esterne, secondo il principio di Le Châtelier (\rightarrow Parte F, Unità 2).
- Le reazioni acido-base (come tutte le reazioni) sono reazioni di equilibrio tra reagenti e prodotti. Un acido forte sarà quindi completamente dissociato, ma il suo equilibrio è comunque esistente e si dice che è 'completamente spostato a destra'.
- Ricordando che le K_a e le K_b sono sempre definite ad equilibri in soluzioni acquose, se si considerano le due reazioni acido-base coniugate (cioè gli equilibri opposti di un acido e della sua base coniugata), varrà la relazione: $K_a K_b = K_w$.
- Nelle soluzioni acquose l'acqua partecipa *sempre* agli equilibri acido-base:
 - si può definire il prodotto ionico dell'acqua come: $[H_3O^+][OH^-] = K_w$;
 - poiché la sua costante di autoprotolisi è molto bassa ($K_w = 10^{-14}$), allora, in condizioni di neutralità, la concentrazione di ioni H_3O^+ e OH^- è molto bassa: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ (da cui, appunto, il pH = 7 delle soluzioni neutre);
 - di fatto, dunque, l'effetto dovuto alla dissociazione dell'acqua, causa una perturbazione solo a concentrazioni molto basse di acidi e basi in soluzione ($[H^+]$ o $[OH^-] < 10^{-7}$) e, pertanto, a concentrazioni superiori di questi valori, il suo contributo potrà essere completamente trascurato.
- In realtà tutte le volte che definiamo una concentrazione di ioni H^+ facciamo un'approssimazione: la specie H^+ non è mai libera! In soluzione acquosa, infatti, avremo solo ioni H_3O^+ . Sono comunemente accettate entrambe le definizioni, ma ricordati sempre che scrivere H^+ è solo un'approssimazione.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Osserva il comportamento degli **acidi poliprotici**, che sono in grado di rilasciare più di uno ione H^+ nelle loro reazioni di dissociazione (ad es. H_2S).
- Studia i **tamponi** e gli **indicatori**, importantissimi per la chimica della vita e dell'industria.
- Prova a rileggere i **metodi di determinazione del pH**: cartina al tornasole, pH-metro, **titolazioni** acido-base.

Esercizi Unità 1

1. Gli acidi coniugati di ognuna delle seguenti basi: CN^- , SO_4^{2-} , HS^- , CH_3COO^- sono:

- A. CN^+ , SO_4^- , HS^- , CH_4COOH
- B. HCN , HSO_4^- , S^{2-} , CH_2COO^-
- C. CNOH , HSO_4^- , H_3S^+ , CH_3COOH
- D. HCN , HSO_4^- , H_3S^+ , CH_3COOH

2. In una soluzione acquosa si misura $\text{pH} = 8$. Quale delle seguenti affermazioni è corretta?

- A. La soluzione si è formata a causa dello scioglimento di una base forte.
- B. La soluzione si è formata a seguito dello scioglimento di una base debole.
- C. La soluzione contiene un numero di ioni H_3O^+ inferiore al numero di ioni OH^- .
- D. La soluzione contiene un numero di ioni H_3O^+ superiore al numero di ioni OH^- .

3. In uno stesso volume di acqua si aggiungono degli acidi in modo da ottenere le seguenti concentrazioni:

- 1. 0,2 M H_2SO_4
- 2. 0,1 M CH_3COOH
- 3. 0,1 M HNO_3
- 4. 0,2 M HCl

Prova a mettere in ordine crescente di pH (da sinistra a destra) le soluzioni ottenute:

- A. 1, 2, 4, 3
- B. 1, 4, 3, 2
- C. 1, 4, 2, 3
- D. 4, 1, 2, 3

4. A quale dei valori indicati sotto si avvicina di più il pH di una soluzione acquosa di HCl 10^{-9}M ?

- A. 2
- B. 3
- C. 7
- D. 4

5. Quale tra le seguenti corrisponde alla definizione di un acido forte?

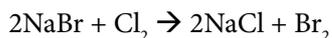
- A. È una specie che in acqua forma ioni H_3O^+ e dissocia tutte le sue molecole.
- B. È una specie che in acqua forma ioni H_3O^+ .
- C. È una specie che in acqua forma ioni H_3O^+ e dissocia solo alcune sue molecole.
- D. Nessuna delle precedenti.

Unità 2

Redox ed elettrochimica

1. Le ossidoriduzioni (reazioni redox)

Nell'introduzione del capitolo si è già detto come le **reazioni di ossidoriduzione (redox)** possono essere descritte in maniera del tutto analoga alle reazioni acido-base, dove, invece di uno scambio di protoni (ioni H^+), avviene uno scambio di elettroni tra 2 coppie redox. Consideriamo il seguente esempio:



1. La prima cosa da fare, in ogni redox, è stabilire il **numero di ossidazione (n.o.)** di ogni specie presente nella reazione (ricorda che, nel dubbio, puoi risalire al numero di ossidazione, per esclusione, riferendoti a quanto appreso (\rightarrow Parte E, Unità 2)). Per esempio nel nostro caso sai che, nei sali, i metalli alcalini hanno tutti n.o. = +1, mentre gli alogeni assumono n.o. = -1).
2. Come avrai notato durante questa operazione, Na^+ non partecipa alla redox e, pertanto non verrà considerato nella definizione delle coppie redox.

Le due coppie coniugate redox della reazione sono: Br^-/Br_2 , Cl_2/Cl^-

Vediamo un po' di terminologia relativa alla reazione.

- Br^- perde un elettrone, quindi il suo numero di ossidazione passa da -1 a 0. Si dice che Br^- si ossida;
- Cl (n.o. 0) acquisisce un elettrone, quindi il suo numero di ossidazione passa da 0 a -1. Si dice che Cl (n.o. 0) si riduce.
- Br^- è detto agente riducente della reazione.
- Cl (n.o. 0) è detto agente ossidante della reazione.
- Per ogni coppia coniugata quindi avremo:
 - una **forma ridotta** (es. Br^- o Cl^-);
 - una **forma ossidata** (es. Br_2 o Cl_2).

Per bilanciare le redox, quindi, dovrai innanzitutto considerare il bilanciamento degli elettroni. Dopo potrai continuare il bilanciamento (\rightarrow Parte B, Unità 3), eventualmente procedendo in modo iterativo.

ATTENZIONE:

- Ricorda che il comportamento come ossidante o riducente può dipendere da numerosi fattori e, pertanto, come negli acidi e le basi, si preferisce parlare più di ‘tendenza’ ad ossidarsi o ridursi per una data specie. Nei prossimi paragrafi vedremo come si può ottenere una scala del tutto simile a quelle vista per acidi e basi.
- Alcune specie sono in grado di compiere redox fra esse stesse. Si parla di *dismutazione*. In una *dismutazione* 2 specie (ioni o elementi), dello stesso elemento formano esse stesse una redox, nella quale una delle 2 molecole si riduce, mentre l'altra si ossida: $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$.

2. Le pile

Nella vita di tutti i giorni si utilizzano molte pile e batterie che permettono di poter generare energia elettrica per smartphone, automobili, telecomandi, ecc. Inevitabilmente, con tempi propri di ogni singolo tipo, la pila “si scarica” e deve essere nuovamente ricaricata per poterla riutilizzare. Cosa succede mentre una pila genera energia elettrica?

Iniziamo a vedere il funzionamento delle **pile** (ricorda che una batteria non è altro che una serie di pile utilizzate contemporaneamente per fornire maggiore energia). Queste sono dette anche **celle galvaniche** e sono generalmente costituite da due diverse semicelle, ognuna contenente una coppia redox.

In una cella galvanica ogni semicella è collegata con un filo elettrico, che permette il passaggio di elettroni, a un apparato di misura (voltmetro). Ciò rende possibile una reazione redox spontanea tra le due coppie redox che restano fisicamente separate, ma unite da un ponte salino.

La pila più semplice è la **pila Daniell**, formata dalle coppie Zn/Zn^{2+} e Cu^{2+}/Cu (fig. 2.1):

- Le due semicelle sono dette di ossidazione e di riduzione. Durante il funzionamento della pila gli elettroni fluiscono sempre dalla prima alla seconda.
- La parte ‘solida’ della pila, corrisponde a due barrette metalliche di Zn e Cu, che partecipano attivamente alla reazione e sono dette elettrodi. L'elettrodo di zinco si consuma progressivamente, mentre in quello di rame si ha un accumulo di nuovo Cu solido. In generale si definiranno anche come:
 - **catodo**: l'elettrodo presso il quale avviene la **riduzione** (Cu nell'esempio), detto anche **polo positivo (+)**;
 - **anodo**: l'elettrodo presso il quale avviene l'**ossidazione** (Zn nell'esempio), detto anche **polo negativo (-)**.
- Cerchiamo adesso di capire come funziona la pila. Per spiegare il suo comportamento sarà necessario introdurre diversi concetti con cui probabilmente hai poca familiarità. Prenditi il tempo per ripassarli tutti nel dettaglio. In una Pila Daniell:
 - Zn si ossida spontaneamente in presenza dei suoi ioni Zn^{2+} , fornendo elettroni (al polo negativo della pila: l'anodo); gli ioni rameici (Cu^{2+}) si riducono spontaneamente in presenza di Cu, acquisendo elettroni (al polo positivo della pila: il catodo).
 - Gli elettroni transitano fra i due elettrodi, più precisamente tra l'anodo e il catodo, tramite un filo metallico che forma un **circuito elettrico (chiuso)**, dove si ha, dunque, un **passaggio di corrente elettrica**.
 - Lungo il circuito esterno è possibile porre degli strumenti di misura: l'**amperometro** permette di misurare la corrente prodotta dalla pila (in Ampere, A); il **voltmetro**, invece, impedendo momentaneamente il passaggio degli elettroni (tramite la formazione di un **circuito**

aperto), può misurare il **potenziale elettrico** dell'ossidoriduzione globale della pila (in Volt, V, → par. 3).

- Il tutto può funzionare solo in presenza del **ponte salino** che contiene elettroliti inerti (ad esempio K^+ e Cl^-), che vengono rilasciati nelle soluzioni delle semicelle di reazione, in modo di mantenere la loro **elettroneutralità**, fornendo anioni alla soluzione di Zn^{2+} e cationi alla soluzione di Cu^{2+} . Rimuovendo il ponte salino, il funzionamento della pila si arresta.

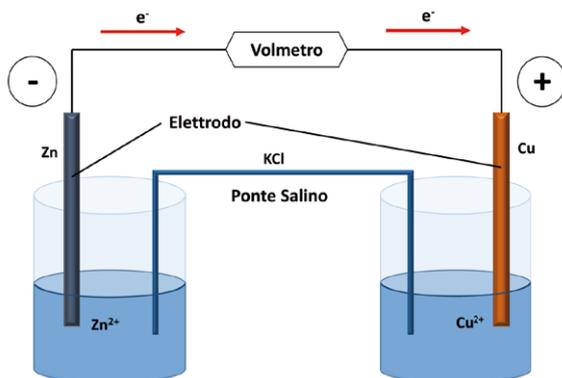


Fig. 2.1 – La pila Daniell.

ATTENZIONE:

- Un buon modo per ricordarsi qual è il catodo e qual è l'anodo è riferirsi alle iniziali: l'ossidazione (che inizia per vocale) avviene all'anodo (che inizia per vocale), la riduzione (che inizia per consonante), avviene al catodo (che inizia per consonante).
- Il ponte salino è fondamentale! Gli elettroni, infatti, lasciano una semicella e si spostano verso l'altra semicella. Il ponte salino rilascia ioni $-$ nella semicella di ossidazione (che ha perso gli e^-) e ioni $+$ in quella di riduzione (che acquisisce e^-). Solo grazie a questa compensazione di carica viene mantenuta l'elettroneutralità e la reazione può procedere.
- Nell'esempio considerato si sono visti degli elettrodi che partecipano alla redox direttamente, consumandosi o accrescendosi. Vi sono anche degli elettrodi inerti (per esempio, a platino, grafite ecc.) che non partecipano alla redox, ma fanno da semplice tramite per il trasporto degli elettroni, generalmente quando le due specie di una coppia redox sono entrambe sciolte in soluzione (considera la coppia MnO_4^-/Mn^{2+} , per esempio). La reazione avviene comunque sulla superficie dell'elettrodo.

3. Potenziali di riduzione, equilibri redox

Abbiamo appena visto come gli elettroni possano fluire spontaneamente tra le due semicelle di una pila, grazie alla loro tendenza reciproca a ridursi e ossidarsi. Questa proprietà, caratteristica di ogni coppia redox è detta **potenziale di riduzione** e, affinché la redox possa procedere spontaneamente, dovrò sempre avere una **differenza di potenziale (ddp)** positiva tra le due specie (che compiranno un lavoro chimico).

Ricordiamo che, per la definizione stessa di lavoro, che non può mai essere negativo, quando provo a stimare la ddp di una coppia redox e questa viene negativa, sarà allora la redox opposta ad avvenire spontaneamente, chiaramente con una ddp positiva.

Poiché la ddp è in grado di generare un moto di elettroni, è detta **forza elettromotrice (fem)** e si misura in Volt (V). Non a caso quando vediamo la ‘forza’ di una pila ne definiamo, appunto, il voltaggio (cioè la ddp in Volt).

In una pila la fem sarà calcolabile come:

$$fem = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = \Delta E = E^+ - E^-$$

A questo punto siamo in grado di stabilire immediatamente se una reazione redox può procedere spontaneamente, in presenza di due coppie redox.

È possibile stabilire una scala ‘assoluta’ di tale spontaneità? In realtà concettualmente non sarebbe possibile, perché il potenziale può essere calcolato solo tramite il confronto tra 2 specie.

È stato comunque possibile ottenere una scala dei potenziali di riduzione, grazie all’adozione di uno standard di riferimento: l’**elettrodo standard a idrogeno (SHE)**, la cui coppia redox è $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ e il cui valore di **potenziale standard di riduzione** è, per definizione, $E^\circ = 0,00\text{V}$.

Utilizzando l’SHE, dunque, è possibile conoscere virtualmente la E°_{red} di ogni coppia redox. Tali valori sono stati ordinati in una tabella in modo del tutto analogo a quelle delle K_a/K_b per gli acidi e le basi, con valori di E°_{red} via via decrescenti.

La tabella, detta **serie elettrochimica** delle coppie redox di riduzione, permette dunque di osservare immediatamente la **forza ossidante** di ogni specie redox. Come faccio dunque a sfruttare la serie elettrochimica per capire l’andamento spontaneo di una redox? Basterà osservare i valori di E°_{red} delle specie in gioco:

- quella con E°_{red} maggiore sarà la specie che si riduce (Cu^{2+} nella pila Daniell);
- quella con E°_{red} minore sarà la specie che si ossiderà (Zn nella pila Daniell);
- la specie che si ossiderà darà un contributo alla fem opposto a quello di E°_{red} : $E^\circ_{\text{red}} = -E^\circ_{\text{ox}}$;
- poiché questo valore è sempre inferiore a E°_{red} , ne consegue che la fem sarà, come atteso, >0 e, in questo caso, la reazione procederà spontaneamente.

Vediamo l’esempio per la pila Daniell:

$$E^\circ_{\text{Cu}^{(2+)}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{(2+)}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$$

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{V}$$

La serie elettrochimica spiega anche perché non si può parlare di specie riducenti e ossidanti di per sé, ma solo di **tendenza a ridursi e ossidarsi**: *una coppia redox si comporterà da ossidante o da riducente a seconda di quale sia l’altra coppia redox con cui avviene lo scambio di elettroni.*

Quanto detto vale anche per l’SHE. Ricorda che questo, però, darà sempre un contributo a E°_{pila} nullo, sia che si comporti da ossidante, che da riducente. Infatti si ha: $E^\circ_{\text{red}} = -E^\circ_{\text{ox}} = 0,00\text{V}$.

Prova a fare un po’ di calcoli a partire dalla serie elettrochimica, per vedere alcune reazioni redox caratteristiche spontanee, quali, ad esempio, la **corrosione** e l’**arrugginimento**.

4. Equazione di Nernst e reazioni spontanee

I potenziali standard sono, appunto, calcolati in condizioni standard ($P = 1\text{bar}$), con $T = 298\text{K}$ e, soprattutto concentrazione 1M .

Nel caso in cui le specie redox si trovino in condizioni diverse da quelle standard, potremo calcolare il valore di corretto di E°_{red} per ogni coppia redox tramite l’**equazione di Nernst**:

$$E_{red} = E^{\circ}_{red} - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[red]^a}{[ox]^b}$$

Che, nel caso più comune di una differenza di concentrazione a $T = 298K$, sapendo che R e F sono costanti, può essere semplificata come:

$$E_{red} = E^{\circ}_{red} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[red]^a}{[ox]^b}$$

R è la costante dei gas perfetti, mentre F è la costante di Faraday. n , invece, è il numero degli elettroni scambiati nella redox ed è specifico per ogni reazione.

Se le concentrazioni sono quelle standard (1M), allora si ha $\log 1 = 0$ e l'equazione di Nernst, come atteso, si semplifica in: $E_{red} = E^{\circ}_{red}$.

Nei casi descritti nel paragrafo precedente, dove una tra le specie ridotte o ossidate è un solido (ad esempio gli elettrodi di zinco o rame), queste ultime non vanno inserite nell'equazione, che si semplifica ulteriormente.

L'equazione di Nernst ci permette di osservare come può essere applicato anche a questo sistema il **principio di Le Châtelier** (→ Parte F, Unità 2): man mano che la reazione procede, il rapporto tra le concentrazioni cambierà e, di conseguenza, E_{red} delle due semicelle cambierà progressivamente, fino ad interrompere la redox una volta raggiunto $\Delta E = 0$.

Quanto detto può essere confermato anche in termini termodinamici. Si può, infatti, stabilire una relazione tra la fem e l'**energia libera di Gibbs** (→ Parte F, Unità 1, par. 4), che misura la spontaneità delle relazioni:

$$\Delta G = - n F \Delta E$$

Ricordiamo che solo con $\Delta G < 0$, la reazione procede spontaneamente, quindi, quando ΔE si annulla, la reazione si trova all'equilibrio termodinamico e la redox si interrompe.

5. Elettrolisi e celle elettrolitiche

È possibile realizzare una reazione con $\Delta G > 0$, cioè termodinamicamente sfavorita?

In realtà sì, ma solo se si fornisce al sistema più energia (ad esempio con una batteria) di quella che libererebbe se la reazione procedesse spontaneamente. Questo significa, per esempio, che se fornisco sufficiente energia alle semicelle della pila Daniell in modo che gli elettroni procedano in maniera opposta al loro moto spontaneo, la redox stessa procederà in maniera opposta: gli elettroni quindi si sposteranno verso l'elettrodo di Zn, e avrò un'**elettrolisi**.

La cella galvanica in questo caso prende il nome di **cella elettrolitica** (vedi confronto in fig. 2.2).

L'elettrolisi viene utilizzata per produrre molte specie che altrimenti sarebbero quasi impossibili da ottenere in natura, per esempio litio o sodio in forma metallica. Anche l'idrogeno molecolare viene prodotto direttamente dall'elettrolisi dell'acqua. Una volta accumulato in un serbatoio, H_2 può essere utilizzato come combustibile in pile elettriche di ultima generazione, quali le **fuel cells** (*celle a combustibile*).

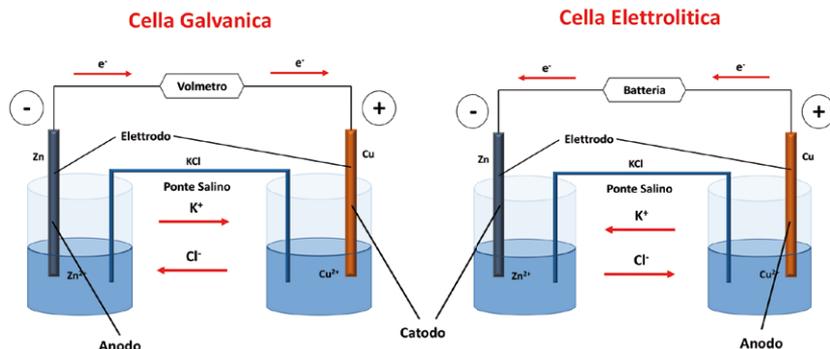


Fig. G2.2 – Confronto tra cella galvanica e cella elettrolitica.

ATTENZIONE:

- Catodo e anodo sono ancora, rispettivamente, il punto di arrivo e di partenza degli elettroni. Sono pertanto invertiti rispetto alla pila Daniell, mentre i poli restano invariati.
- In realtà serve un po' più di ΔE di quella della reazione spontanea, per l'inerzia del sistema ad avviare l'elettrolisi, secondo un fenomeno detto *sovratensione*.

VUOI SAPERNE DI PIÙ?

- Prova a fare dei bilanciamenti redox, ricordandoti di partire sempre dal bilanciamento degli elettroni scambiati.
- Prova a fare esercizi sull'equazione di Nernst, in modo da imparare bene ad utilizzarla. Prova a vedere come cambia il valore di ΔE (e ΔG) al variare delle concentrazioni in gioco nella reazione.
- Cerca alcuni esempi di pile e celle elettrolitiche e prova ad individuare tutti gli elementi descritti precedentemente.
- Prova a studiarti due fenomeni redox che osserviamo tutti i giorni intorno a noi: la *corrosione* e l'*arrugginimento*.

Esercizi Unità 2

1. Data la reazione: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ quale specie è l'agente ossidante?

- A. C
- B. CO
- C. SiO_2
- D. Si

2. Durante una reazione di ossidoriduzione l'alluminio passa dal numero di ossidazione 0, al numero di ossidazione +3. Cosa puoi dire su ciò che avviene all'alluminio in questa reazione?

- A. Ha perso 3 elettroni e si è ridotto.
- B. Ha perso 3 elettroni e si è ossidato.
- C. Ha guadagnato 3 elettroni e si è ridotto.
- D. Ha guadagnato 3 elettroni e si è ossidato.

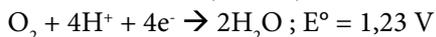
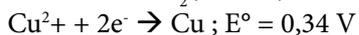
3. Considerando che la pila schematizzata $\text{Al}/\text{Al}^{3+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ funzioni nelle condizioni standard, la specie chimica che si riduce è:

- A. Cu
- B. Al
- C. Al^{3+}
- D. Cu^{2+}

4. La forza elettromotrice della pila $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ / \text{Ag}$, i cui potenziali standard di riduzione delle specie coinvolte sono: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$; $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ e $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$; $E^\circ = +0,80 \text{ V}$, ha valore:

- A. +0,46 V
- B. +1,14 V
- C. -0,46 V
- D. -1,14 V

5. Considera le seguenti coppie redox, prese dalla serie elettrochimica:



Qual è la specie più riducente tra quelle proposte?

- A. H^+
- B. H_2
- C. H_2O
- D. Cu^{2+}

Soluzioni degli esercizi

PARTE A – INTRODUZIONE ALLO STUDIO DELLA CHIMICA

Unità 2 – Misure scientifiche: errore, cifre significative e notazione scientifica

1C. Nel dato $0,0430310$ mg le cifre significative, qui colorate in rosso, sono 6, cioè tutte le cifre (comprese quelle che sono 0), che non sono posizionali. Le prime due cifre, infatti, sono solo posizionali, cioè ci dicono qual è l'ordine di grandezza del nostro dato e, pertanto, non vanno contate come cifre significative della misura sperimentale.

2B. Quando devo esprimere un numero in notazione scientifica, si deve sempre porre un unico numero intero (tra 1 e 9) come prima cifra, con le altre cifre significative che seguono dopo la virgola. Questo esclude immediatamente le risposte 4 (non ho un unico numero intero) e 3 (non riporta 2 delle 5 cifre significative). Le risposte 1 e 2 sono formalmente corrette, tuttavia, in assenza di precisazioni specifiche sul tipo di misura, gli zeri che seguono 5 sono da considerarsi solamente posizionali e, quindi, non sono cifre significative e non vanno riportate nel numero in notazione scientifica. La risposta corretta, dunque, è la 1.

3D. I numeri dell'addizione riportata sono stati probabilmente (non ci è dato saperlo) misurati con strumenti diversi, che avevano una diversa sensibilità. Infatti i dati hanno cifre significative diverse, rispettivamente, 3, 3, 4 e 4. Poiché quando li sommo devo sempre riportare il numero di cifre significative del dato che ne ha meno, allora nel nostro caso il risultato dovrà avere 3 cifre significative e la risposta corretta sarà la 1. Attenzione alla 3: ha 3 cifre significative, ma rappresenta un'approssimazione sbagliata della quarta cifra che non va mostrata nel risultato.

4B. Secondo il metodo scientifico tutte le misure sperimentali devono essere ottenute da una media di misure (minimo 3, ma spesso non servono più di 5-7 misure) e dovranno essere sempre riportate con l'errore associato, quest'ultimo dovuto sia allo strumento utilizzato, sia ad errori accidentali, non sempre quantificabili. Il numero riportato non sarà mai esatto (non lo sono neanche gli orologi atomici più precisi che, infatti, vanno periodicamente ricalibrati), ma, ottenendo una misura precisa ed accurata potrò ottenere un valore attendibile (la media delle misure effettuate) molto vicino al valore reale, riportando inoltre un errore al minimo sulla misura.

5A. Una misura scientifica sarà sempre ottenuta da una media di misure (almeno 3), che permetteranno di ottenere un valore attendibile (il valore medio), cui sarà sempre associato un

errore. Se la misura sarà precisa ed esatta sarà possibile ottenere un valore attendibile molto vicino al valore reale, con un errore piccolo sulla misura, tuttavia, per quanto detto, non è corretto affermare che con una misura posso ottenere il valore reale, neanche in quest'ultima situazione ideale. Solo con strumenti estremamente sensibili, correttamente calibrati e tarati, sarà possibile ottenere valori attendibili pressoché sovrapponibili ai valori reali (si ricordi l'esempio dell'orologio atomico), ma i due termini non potranno comunque mai essere considerati come sinonimi.

PARTE B – LA NATURA DELLA MATERIA

Unità 1 – La natura fisica della materia

1C. Fra le varie possibilità riportate, l'unica che rappresenta un miscuglio **di più sostanze** è l'acqua minerale che, infatti, è un miscuglio omogeneo formato da acqua, ioni e gas. Le altre possibilità riportate sono tutte sostanze pure, in particolare, come vedremo nel prossimo paragrafo l'oro è una sostanza pura formata da un unico elemento, mentre metano e acqua (distillata) sono sostanze pure composte, cioè formate da più elementi.

A titolo di curiosità aggiungiamo che, in effetti, nemmeno l'acqua distillata comunemente disponibile in commercio è una sostanza pura vera e propria. In essa, infatti, il numero di ioni disciolti viene ridotto notevolmente, ma non eliminato del tutto. Ovviamente, in prima approssimazione, possiamo considerarla comunque una sostanza pura.

2D. Le 4 possibilità riportate sono tutti miscugli, ma solo la benzina è un miscuglio omogeneo. Infatti il latte è solo apparentemente omogeneo (vi si trovano disciolte delle gocce di grasso, assenti invece nel latte scremato). Anche la maionese non è un sistema omogeneo, in quanto, come il latte, ottenuta da un'**emulsione**, cioè da due liquidi non miscibili, che riescono comunque a disperdersi l'uno nell'altro. La sabbia, invece, è un classico esempio di miscuglio eterogeneo, in quanto formata da diversi materiali ben distinguibili.

3D. Un miscuglio omogeneo, è, appunto, omogeneo nelle proprietà chimico-fisiche in ogni sua parte, ed è necessariamente formato da un'unica fase. *In un miscuglio eterogeneo, invece, si hanno sempre 2 o più fasi distinte*, ognuna delle quali omogenea chimicamente e fisicamente al suo interno.

4C. Un sistema omogeneo è, per definizione, caratterizzato da un'unica fase, che, appunto, conferisce caratteristiche chimico-fisiche omogenee all'intero sistema considerato. Una situazione di questo tipo di può ottenere se il sistema è formato da un'unica sostanza pura (che evidentemente sarà omogenea), oppure in una miscela omogenea di sostanze diverse (quale, ad esempio, l'acqua minerale). Entrambi i casi, quindi, possono descrivere sistemi omogenei.

5A. Sublimazione e brinamento sono due passaggi di stato peculiari, in quanto prevedono la transizione tra gli stati solidi e gassosi, rispettivamente, diretto ed inverso, senza che la sostanza passi attraverso lo stato liquido. Mentre il brinamento è un fenomeno particolarmente noto (il vapore acqueo che congela sulle foglie nelle fredde notti invernali), gli esempi di sostanze in grado di

sublimare sono più rari: fra i più noti vi sono il ghiaccio secco e la naftalina. Il primo è formato da anidride carbonica solida e trova numerose applicazioni, tra cui l'uso per gli effetti speciali nel cinema o nel teatro: infatti, a contatto con l'ambiente esterno, l'anidride carbonica passa direttamente allo stato gassoso abbassando molto la temperatura localmente e determinando la condensa dell'umidità dell'aria, che si manifesta sotto forma di fumo bianco. La naftalina, invece, è un composto organico utilizzato per proteggere i vestiti riposti negli armadi dagli insetti. Venne scelta per questo scopo proprio perché, non passando allo stato liquido, ma passando direttamente da solido a gassoso, non rischiava di rovinare i vestiti.

Unità 2 – Le basi della chimica: teoria atomica di Dalton e leggi ponderali

1C. Una reazione esotermica è una reazione che libera calore, che può essere osservato, ad esempio, rilevando un aumento di temperatura di un termometro. Al contrario, una reazione endotermica potrà avvenire catturando calore dall'ambiente circostante e, di conseguenza, utilizzando lo stesso termometro, potrei verificarla rilevando una diminuzione di temperatura.

2D. Per risolvere l'esercizio, per prima cosa, è necessario 'tradurre' il testo nell'equazione chimica corrispondente. Nel nostro caso, avremo (per semplicità, si bilancia anche la reazione, → Parte B, Unità 3): $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2$.

Applicando la legge di Lavoisier, della conservazione della massa si ha: $m_{\text{REAGENTI}} = m_{\text{PRODOTTI}}$.

Nel nostro caso diventa: $m_{\text{glucosio}} + m_{\text{ossigeno}} = m_{\text{acqua}} + m_{\text{andride carbonica}}$

Da cui ricaviamo: $m_{\text{acqua}} = m_{\text{glucosio}} + m_{\text{ossigeno}} - m_{\text{andride carbonica}}$

E, sostituendo i dati in nostro possesso otterremo: $m_{\text{acqua}} = 180 \text{ g} + 192 \text{ g} - 264 \text{ g} = 108 \text{ g}$

3B. Per risolvere l'esercizio, per prima cosa, è necessario 'tradurre' il testo nell'equazione chimica corrispondente. Avremo: $Ca + Br_2 \rightarrow CaBr_2$.

Applicando la legge di Proust possiamo stabilire il rapporto tra calcio e bromo nel bromuro di calcio. Avremo: $m_{\text{Ca}}/m_{\text{Br}} = 18/72 = 1/4 = 0,25$.

Evidentemente la massa totale del campione sarà data dalla somma delle sue componenti:

$m_{\text{bromuro di calcio}} = m_{\text{Ca}} + m_{\text{Br}} = 18 \text{ g} + 72 \text{ g} = 90 \text{ g}$.

4A. Per capire se un reagente è in eccesso o meno non resta che verificare, conoscendo la proporzione, a quale quantità dell'altro reagente corrisponde la quantità disponibile. Per primo consideriamo il calcio. Sapendo che ho 40 g, e conoscendo la proporzione (0,25) con il bromo, posso calcolare la quantità di bromo corrispondente: $m_{\text{Br}} = m_{\text{Ca}}/0,25 = 40 \text{ g}/0,25 = 160 \text{ g}$. Questo valore è molto più grande del bromo a nostra disposizione (100 g) e, pertanto, il calcio è il reagente in eccesso. Per sapere quanto sia l'eccesso basta fare il calcolo con la quantità di bromo, 100g:

$m_{\text{Ca}} = m_{\text{Br}} \cdot 0,25 = 100 \cdot 0,25 = 25 \text{ g}$

Ne consegue che l'eccesso di calcio sarà di 15 g.

5C. La descrizione dei legami data da Dalton è uno dei capisaldi della sua teoria atomica: gli atomi, entità singole della materia, si uniscono in base alle caratteristiche elementari e mantengono tutte queste proprietà anche successivamente alla formazione del legame: infatti, se separati, recuperano completamente le loro caratteristiche precedenti.

Unità 3 – La massa relativa, la massa molare e i bilanciamenti

1B. Con un facile calcolo, a partire dalla percentuale di zolfo del composto e la massa molecolare relativa del campione puoi risalire alle quantità di rame di zolfo presenti nel campione (127,1 u e 32,07 u, rispettivamente). Se adesso confronti questi valori con quelli delle masse atomiche relative (MA) dei due elementi, riportate in ogni tavola periodica, noterai che i valori che hai ottenuto corrispondono al valore di MA zolfo e al doppio del valore di MA del rame. Puoi quindi concludere che il composto è formato da due atomi di rame ed uno di zinco.

2A. La formula da utilizzare in questo esercizio è quella che associa la massa del campione al numero di moli n corrispondenti, in base alla massa molare (MM): $n = M/MM$.

Utilizzando i valori delle masse atomiche relative, ricavabili facilmente dalla tavola periodica, puoi calcolare MM di AgNO_3 : $MM_{\text{AgNO}_3} = 107,9 + 14,01 + 3 \cdot (16) = 169,91 \text{ g/mol}$.

A questo punto ti basterà sostituire i 2 valori per ottenere il valore corretto di n .

3D. Per risolvere questo esercizio deve ricordarti il valore del numero di Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, che corrisponde al numero di particelle presenti in una mole di qualunque composto o elemento. Quindi, per trovare il numero totale di atomi, ti basterà ricavare il numero di moli dal peso riportato ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ mol}$) e, di conseguenza, moltiplicare N_A per n .

4D. Questo bilanciamento può sembrare piuttosto complicato, ma, in realtà, si tratta solo di provare vari coefficienti stechiometrici sulla nitroglicerina, ricontrollando ogni volta se tutti gli atomi di un tipo sono bilanciati o meno. Non solo. In questo caso possiamo semplificare ulteriormente il numero di prove, in quanto, sapendo che ben 3 atomi, H, N ed O, nei prodotti si trovano in molecole che li contengono 2 volte, allora il coefficiente della nitroglicerina dovrà essere per forza pari. Ne consegue che possiamo partire immediatamente da $2\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$. In questo caso si hanno 6 atomi di C (cui corrisponde 6CO_2), 10 atomi di H (cui corrisponde $5\text{H}_2\text{O}$) e 18 di O. Considerando che 12 atomi sono in CO_2 e 5 in H_2O , resterebbe solo 1 atomo di O libero, ma, poiché la molecola di O_2 è biatomica, si deve allora decidere di moltiplicare nuovamente per 2 la nitroglicerina, usando 4 come coefficiente. A questo punto da un semplice controllo del numero degli atomi, ti basterà sostituire i coefficienti in serie, ottenendo il corretto bilanciamento.

5C. In questo esempio bisogna stare molto attenti alla somma degli atomi di ossigeno nei prodotti: infatti è tassativo che sia un numero pari, in quanto nei reagenti è presente O_2 , che, appunto, è sempre formato da un numero pari di atomi di ossigeno. Un buon modo per iniziare il bilanciamento può essere mettere arbitrariamente 2 a ZnO , in modo da rendere pari gli atomi di O e bilanciare poi il resto: infatti, a cascata, potrò bilanciare Zn (2 atomi totali), quindi S (2 atomi totali) e infine verificare la presenza di 6 atomi di O tra i prodotti, cui corrispondono 3O_2 nei reagenti.

PARTE C – DAI MODELLI ATOMICI AL SISTEMA PERIODICO

Unità 1 – Le particelle atomiche e i modelli atomici classici

1C. Nelle risposte sono riproposte le definizioni delle teorie atomiche di Thomson e Rutherford, rispettivamente B e C, e due versioni sbagliate di queste (rispettivamente D e A). Ricorda che il

modello di Thomson può essere schematizzato come quello di un panettone (con protoni = impasto ed elettroni = uvetta), mentre quello di Rutherford è stato descritto con successo anche come modello planetario (con nucleo = Sole ed elettroni = pianeti). Entrambi i modelli si basano su informazioni sperimentali incomplete e, dunque, pur contenendo alcune informazioni esatte, non descrivono pienamente e correttamente il modello atomico.

2B. Nelle risposte sono riproposte le definizioni delle teorie Atomiche di Thomson e Rutherford, rispettivamente B e C, e due versioni sbagliate di queste (rispettivamente D e A). Ricorda che il modello di Thomson può essere schematizzato come quello di un panettone (con protoni = impasto ed elettroni = uvetta), mentre quello di Rutherford è stato descritto con successo anche come modello planetario (con nucleo = Sole ed elettroni = pianeti). Entrambi i modelli si basano su informazioni sperimentali incomplete e, dunque, pur contenendo alcune informazioni esatte, non descrivono pienamente e correttamente il modello atomico.

3A. Gli elettroni sono particelle subatomiche che possiedono una carica elementare negativa ed hanno massa circa 1836 volte più piccola di protoni e neutroni, che, invece, hanno masse analoghe fra sé. Rispettivamente, protoni e neutroni hanno una carica elementare positiva e nessuna carica. La netta differenza di massa tra elettroni e protoni e neutroni fa sì che il nucleo degli atomi, che è formato da protoni e neutroni, contenga in uno spazio molto ristretto (circa l'1% in volume), la totalità della massa dell'atomo.

4D. Ricorda che un elemento è definito dal suo numero atomico (Z), corrispondente al numero dei suoi protoni. Tutti gli atomi di un elemento, infatti, hanno sempre un numero fisso di protoni, mentre il numero degli elettroni e dei neutroni può essere diverso. Nel primo caso si hanno delle specie cariche (ioni), mentre nel secondo caso si parla di isotopi.

5A. Come abbiamo visto nel riassunto teorico, la massa atomica relativa si può calcolare dalla media pesata degli isotopi di quell'elemento, rispetto alla loro abbondanza naturale.

$$\begin{aligned} \text{Nel nostro caso avremo: } m_N &= m_{14N} \cdot (\%_{14N} / 100) + m_{15N} \cdot (\%_{15N} / 100) = \\ m_N &= (14,00307 \text{ u} \cdot 0,99635) + (15,00011 \text{ u} \cdot 0,00365) = \\ m_N &= 14,00671 \text{ u} \end{aligned}$$

Unità 2 – I modelli atomici quantistici e gli orbitali

1C. Maxwell, nella seconda metà dell'XIX secolo, aveva studiato la luce, stabilendone le proprietà ondulatorie e classificandola come un fenomeno particolare di radiazione elettromagnetica (risposta A). Fu Einstein, nella sua Teoria della Relatività Ristretta del 1905 a stabilire che la velocità della luce era costante, indipendentemente dal mezzo di propagazione. Sempre nello stesso anno, pubblicò anche un ulteriore articolo che, spiegando l'Effetto Fotoelettrico, introduceva il concetto quanto di luce, cioè della componente particellare per la luce (i fotoni). Gli orbitali atomici, invece, vennero introdotti solo diversi anni dopo da Schrödinger, per trovare un modello atomico che descrivesse l'atomo di idrogeno, senza violare il Principio di Indeterminazione di Heisenberg.

2B. Nelle quattro risposte sono riportati i principali 'attori' che portarono, all'inizio del XX secolo, alla formulazione della moderna teoria atomica quantomeccanica, basata sul dualismo onda-par-

ticella degli elettroni. Questa proposta, che deve le sue origini alla celebre relazione $E = mc^2$, pubblicata da Einstein nella sua teoria della relatività ristretta (1905), venne formulata per gli elettroni dal fisico francese de Broglie nel 1924. A partire dalle sue considerazioni, Heisenberg propose il suo celebre principio di indeterminazione, che stabiliva un limite all'utilizzo della fisica classica quando si tentava di applicarla a particelle piccole come quelle subatomiche. Erwin Schrödinger, infine, basandosi sulle evidenze della fisica quantistica, elaborò un modello atomico corretto per l'atomo di idrogeno.

3A. Il principio di indeterminazione di Heisenberg venne definito come un limite alla misurazione contemporanea di posizione ed energia per una particella subatomica (ricordati sempre che in realtà è valido per corpi di qualunque dimensione, anche macroscopici, ma l'errore sulla posizione o la velocità su questi diventa trascurabile). Poiché la velocità è legata direttamente all'energia di un corpo, il principio di indeterminazione vale anche per le misure contemporanee di posizione e velocità (e non come proposto nella risposta B di velocità ed energia, che sono invece sovrapponibili). Le risposte C e D, invece, sono corrette considerando la fisica classica, ma perdono di significato nella fisica quantistica delle particelle subatomiche.

4B. Le risposte C e D non tengono conto che, in presenza di particelle subatomiche, vale il Principio di Indeterminazione di Heisenberg e, pertanto, non è possibile conoscere contemporaneamente posizione ed energia di una particella. Inoltre nell'atomo di idrogeno è contenuto solo un singolo elettrone. Schrödinger, nel risolvere la sua equazione, decise di focalizzarsi nella risoluzione dei livelli energetici degli stati stazionari. Questo non permetteva, dunque, di ricavare in nessun modo la posizione degli elettroni in tali stati. Tuttavia adottò uno stratagemma: ottenere un dato probabilistico, che definisse la probabilità di un elettrone di trovarsi entro un certo spazio. Questa probabilità, fissata ad esempio al 90%, definisce gli orbitali atomici, che sono il 'volume' in cui gli elettroni passano il tempo maggiore e sono assolutamente più che sufficienti a descrivere le proprietà chimiche degli elementi.

5D. Il numero quantico angolare dipende direttamente dal numero quantico principale (n), i cui valori vanno da 1 a 7 (per gli elementi noti). In base alle soluzioni dell'equazione di Schrödinger si ha $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, dunque, per ogni livello successivo di n , si avranno $n-1$ tipi di orbitali possibili. Quindi ne consegue che per $n = 1$, $l = 0$ e si ha l'orbitale 1s, per $n = 2$ si hanno sia $l = 0$ che $l = 1$ e, di conseguenza, oltre all'orbitale 2s, avremo anche gli orbitali 2p, e così via. Ricordiamo che, per ogni valori di l , bisogna considerare anche il terzo numero quantico, m_l (magnetico), che stabilisce la molteplicità di ogni tipo di orbitale, cioè quanti orbitali degeneri corrispondono ad un certo valore di l .

Unità 3 – Il sistema periodico

1C. Con la sua tavola periodica Mendeleev ordinò gli elementi in base alla loro massa e li dispose in diverse righe, tutte formate da 7 caselle (corrispondenti ai blocchi s e p di ogni periodo, ad esclusione dei gas nobili che non erano noti), in base ai dati in suo possesso sui tipi di composti formati dagli elementi. Analizzando i composti binari (cioè costituiti da soli due elementi), egli aveva stabilito per ognuna di queste la valenza, cioè il numero di elettroni in gioco nei legami (1 ceduto per gli alcalini, 2 per gli alcalini-terrosi) e così via. Le risposte B e D, dunque, sono sbagliate.

te, mentre la A è parzialmente vera (non sempre i gruppi presentano elementi tutti con le stesse caratteristiche: si pensi per esempio all'idrogeno e agli altri metalli alcalini).

2A. Gli orbitali 3d iniziano il loro riempimento solamente dopo che si è completato il riempimento del livello $3n$ (con la configurazione elettronica dell'argon, Ar) e dell'orbitale 4s. Una volta completato il riempimento degli orbitali 3d, si procede al riempimento dell'orbitale 4p. Poiché ci sono solo 3 elettroni rimasti, questi occupano singolarmente tutti gli orbitali 4p (spin paralleli). Attento: non va mai messo tra parentesi il gas nobile del periodo che si sta riempiendo, ma sempre quello del periodo precedente (cui si sommano i nuovi elettroni di valenza).

3B. Per costruire la configurazione elettronica dell'elemento 79 (che, dunque, deve sistemare 79 elettroni), basta sapere le posizioni dei blocchi della tavola periodica e quali orbitali si riempiono in ogni periodo. In particolare dobbiamo posizionarci nel sesto periodo (indicato da ns) e saltare fino all'elemento: per primi si riempie l'orbitale 6s, successivamente il 4f, ed infine il 5d. Questo blocco non è totalmente riempito, ma solo fino al nono elemento del blocco. Qual è, dunque il nono elemento del blocco d, nel periodo 6? Ovviamente con queste premesse non può che essere l'oro.

4C. I semimetalli rappresentano una piccola fascia di elementi che separano, per posizione nella tavola periodica, proprietà chimiche e fisiche, gli elementi metallici da quelli non-metallici. Sono quasi tutti elementi poco noti, ad eccezione, appunto del silicio e dell'arsenico. Proprio il silicio, per la sua abbondanza sulla crosta terrestre e la sua capacità di comportarsi da semiconduttore, è diventato l'elemento fondamentale per l'elettronica.

5A. In realtà puoi rispondere a questa domanda solamente localizzando gli elementi sulla tavola periodica e ricordando che il raggio atomico cresce all'aumentare di n e per ogni n è massimo nei gruppi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi e diminuisce spostandosi a destra nel periodo. Ricordati anche che l'idrogeno (H) è un elemento un po' particolare che, per alcuni aspetti (come ad esempio per il raggio atomico), potrebbe essere considerato parte del Gruppo 17: è infatti l'elemento più piccolo. Quindi, ipotizzando di inserire l'elemento H sopra il Gruppo 17, scendendo troviamo un altro elemento con n più grande, Cl. Spostandosi poi a sinistra e in basso lungo la tavola, troviamo un elemento del gruppo 14, lo stagno (Sn) che, dunque, sarà sicuramente più grande di Cl ed H. Infine abbiamo uno degli elementi più grandi in assoluto, un metallo alcalino con $n = 5$, il rubidio. Questo sicuramente è l'elemento più grande di tutti.

PARTE D – I LEGAMI CHIMICI E LE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

Unità 1 – I legami chimici e i solidi

1C. Per trovare la formula del composto ionico formato da magnesio e ossigeno basta applicare la regola empirica: a partire dalla valenza degli elementi possiamo concludere che gli ioni corrispondenti per le due specie saranno Mg^{2+} e O^{2-} . La regola empirica stabilisce che il composto ionico si potrà ottenere dall'incrocio delle cariche degli ioni e, avendo formula Mg_xO_y , potremo sostituire ad x il valore assoluto della carica dello ione O^{2-} , 2, mentre a y sarà sostituito il valore della carica

dello ione Mg^{2+} , 2. Il composto ottenuto in questo modo ha formula Mg_2O_2 , ma deve essere semplificato in MgO .

2A. Il carbonio ha 6 elettroni di valenza e, quindi, deve formare quattro legami covalenti per raggiungere l'ottetto. L'ossigeno, invece, ha 6 elettroni di valenza, quindi deve formare due legami covalenti per raggiungere l'ottetto. Ne consegue che, nell'anidride carbonica, si formano due legami doppi covalenti tra ossigeno e carbonio, in modo che, condividendo in tutto 4 elettroni per ogni legame doppio, i 3 atomi in gioco possano raggiungere tutti l'ottetto (\rightarrow Parte D, fig. 1.7).

3D. La Regola dell'ottetto stabilisce che, nel formare i legami, gli atomi cercano di raggiungere la configurazione ad ottetto, formata, appunto da 8 elettroni di valenza: 2 nell'orbitale s e 6 nei tre orbitali p. Vengono volutamente trascurati eventuali elettroni di valenza degli orbitali d ed f che, nella maggior parte di composti, non entrano direttamente in gioco. Ricordiamo che questa è una approssimazione e, se non si stesse utilizzando la regola dell'ottetto, la risposta corretta sarebbe la A. La risposta B, invece, è evidentemente sbagliata, in quanto gli atomi con otto elettroni di valenza sono i gas nobili che, essendo, appunto, in configurazione ad ottetto, hanno elevata inerzia e, tendenzialmente, non formano affatto legami.

4A. Il legame covalente è un legame che si forma tramite la condivisione di due elettroni da parte di due atomi. In realtà, la provenienza degli elettroni non è affatto determinante per la formazione del legame: possono provenire ognuno da un atomo, oppure entrambi dello stesso atomo (detto **base di Lewis**, \rightarrow Parte F, Unità 1). Il legame covalente si forma solamente tra non-metalli. È infatti il legame ionico, che si forma tra metalli e non-metalli.

5B. In un legame metallico gli ioni metallici non possono 'disfarsi' degli elettroni di valenza, in quanto non ci sono specie con cui dividerli (solo i non-metalli possono dare composti covalenti) o a cui trasferirli (solo i non-metalli possono riceverli formando ioni negativi). Il modello assunto dai metalli, del tutto peculiare, è stato descritto come del 'mare di elettroni': gli elettroni di valenza vengono comunque rilasciati dagli atomi metallici e, però, restano delocalizzati sull'intera struttura, formata da cationi metallici posti geometricamente a distanze fisse (\rightarrow Parte D, fig. 1.8).

Unità 2 – La costruzione delle molecole

1D. La Teoria VSEPR è un acronimo di Valence Shell Electron Pair Repulsion, cioè Repulsione delle Coppie Elettroniche di Valenza. Evidentemente le coppie elettroniche di valenza comprendono sia le coppie di legame che quelle di non-legame. Dalla loro somma si potrà ricavare il tipo di geometria della formula di struttura della molecola.

2D. Innanzitutto devi trasformare il testo in una formula utile per la teoria VSEPR. Nel nostro caso si avrà AX_3E_1 , cui corrisponde una geometria tetraedrica (come nel metano CH_4). Tuttavia, poiché ho una coppia di non legame devo rimuovere un atomo dal tetraedro, ottenendo una caratteristica forma piramidale. Un esempio di composto che adotta questa struttura è l'ammoniaca, NH_3 .

3C. Fra gli esempi proposti ci sono diversi tipi di geometrie. Vediamole una per una: AX_2 è una molecola lineare; AX_3 è una tipica struttura trigonale planare; AX_3E , invece, è una struttura a piramide trigonale, ottenuta tramite la rimozione di un atomo rispetto alla struttura tetraedrica. Se si rimuove un ulteriore atomo, si ottiene una molecola planare con due coppie di legame e due di non legame, che corrisponde alla risposta che cercavamo. Un esempio di molecola con formula AX_2E_2 è l'acqua (H_2O).

4A. Il legame covalente di tipo π corrisponde al legame che si forma, lateralmente all'asse internucleare, con orbitali di legame π , dalla combinazione di orbitali come p_y o p_z . Non può mai formarsi da solo, ma solo contemporaneamente ad un legame σ , che è il legame più forte. Si trova quindi solamente nei legami covalenti doppi o tripli.

5B. Gli orbitali molecolari di antilegame si formano sempre insieme a quelli di legame dalla combinazione degli orbitali atomici di due atomi che interagiscono. Affinché l'interazione possa portare alla formazione di una molecola, il numero degli orbitali di legame riempiti deve superare quello degli orbitali di antilegame eventualmente occupati.

Unità 3 – La polarità nelle molecole e i legami intermolecolari

1B. Un legame covalente puro è un legame che non presenta polarizzazione significativa nel proprio legame covalente e, quindi, vede l'assenza dei dipoli elettrici. Per convenzione un legame covalente potrà essere considerato puro non solo nel caso in cui sia omopolare (cioè fra due elementi uguali, come in O_2), ma anche nei casi in cui la differenza di elettronegatività fra i due elementi sia minima, cioè inferiore a 0,5. Un esempio di legame che può essere considerato covalente puro è C-H (che ha $\Delta EN = 0,35$).

2A. L'esempio più comune di quanto descritto è il comportamento dell'anidride carbonica, CO_2 , una molecola lineare, con 2 legami polarizzati $C = O$ che, però, essendo sullo stesso asse ed orientati in direzione opposta, si annullano a vicenda dando una polarizzazione netta nulla: la molecola, anche se ha legami covalenti polari, è apolare!

La risposta D non ha un senso chimico: le molecole possono essere polarizzate diversamente, ma se sono apolari, allora non sono polarizzate affatto. La risposta C, invece, avrebbe senso solo in un confronto tra 2 molecole polari. In questo contesto non ha però significato.

3D. I legami dipolo-dipolo permanenti si possono formare solo tra molecole polari, ma non comportano necessariamente il passaggio ad uno stato condensato. Questo, infatti, si formerà solo quando si riesce a creare una rete estesa di legami intermolecolari dipolo-dipolo. La risposta 3 non è corretta, in quanto fa riferimento alla definizione del legame ad idrogeno che, però, è un'interazione diversa.

4B. I Legami (o Forze) di London sono legami deboli che coinvolgono le molecole che sono in grado di generare dei dipoli temporanei, spontanei o indotti, in grado di interagire sia con altri dipoli di questo tipo, sia con dipoli permanenti. In quest'ultimo caso la molecola apolare avrà sempre un dipolo indotto, influenzato da quello permanente della molecola polare che vi interagi-

sce. È sempre presente in fase condensata, ma diviene l'interazione dominante se sono assenti altri contributi più importanti dal punto di vista energetico, cioè solamente per le molecole apolari.

5C. I Legami ad idrogeno sono i legami intermolecolari più forti: il loro contributo energetico può essere fino ad 1/10 di quello dei legami covalenti. Anche se possono essere considerati, in maniera molto semplificata, come interazioni dipolo permanente-dipolo permanente, quest'ultimi sono sempre nettamente meno forti dei primi. Infatti, nei legami a ponte di idrogeno è nota essere presente anche una certa percentuale di covalenza. Ultimi sono i Legami di London, gli unici legami che si stabiliscono fra molecole apolari in fase condensata, i cui dipoli indotti o temporanei causano la formazione di legami più deboli rispetto agli altri confrontati in questo esercizio.

Unità 4 – Le proprietà delle soluzioni

1B. L'acqua è una sostanza unica fra tutti i composti, a causa delle sue caratteristiche peculiari. Tra queste vi è la struttura cristallina che, basandosi su 4 legami ad idrogeno per ogni molecola, fa sì che ci siano degli spazi vuoti piuttosto consistenti. Nella forma liquida, però, questi spazi possono essere occupati dalle molecole d'acqua che si sono liberate per la rottura di alcuni legami ad idrogeno e, di conseguenza, occuperà un minor volume.

2C. Secondo il principio del 'simile scioglie il simile' l'acqua può sciogliere la maggior parte delle molecole polari e anche dei composti ionici, in quanto è in grado di solvatarli con ottima capacità. Non può però in nessun modo solvatare molecole apolari, in quanto non è in grado di stabilire legami intermolecolari sufficientemente forti.

3A. I solidi ionici generalmente si sciolgono completamente in acqua. Il processo di solvatazione prevede la formazione di una serie di sfere di solvatazione, dove le molecole d'acqua si dispongono per più strati concentrici, orientate in modo da bilanciare la carica elettrica di ogni ione, positivo o negativo, rilasciato durante il processo di dissociazione del solido. Quando la concentrazione di sale aumenta troppo, allora le sfere interferiscono le une con le altre e, entro un certo limite, non permettono ulteriori solvatazioni. In questo caso il composto ionico in eccesso precipiterà come solido nel fondo della soluzione.

4D. Il saccarosio, il comune zucchero, si presenta in cristalli, dove le molecole polari sono legate tra sé tramite legami intermolecolari. L'acqua è in grado di rompere questi legami intermolecolari, sciogliendo il cristallo e di sostituirsi con legami specifici su ogni singola molecola, tuttavia non è in grado di scalfire le molecole polari che formano lo zucchero, e, dunque, la reazione non porta al rilascio di nessuno ione (la soluzione di zucchero e acqua pura non è conduttrice).

5B. Per risolvere questo problema devo ricavare semplicemente l'inverso della definizione di molarità, ricordando che questa è misurata in mol/l e, dunque, il volume in ml deve essere convertito in l. Avremo:

$$[K^+] = n_{K^+} / V_{\text{soluzione}}$$

$$n_{K^+} = [K^+] \cdot V_{\text{soluzione}} = (0,71 \text{ mol/l}) \cdot 0,248 \text{ l} = 0,176 \text{ mol} = 176 \text{ mmol}$$

PARTE E – REATTIVITÀ E NOMENCLATURA

Unità 1 – Le principali reazioni chimiche

1B. Le reazioni chimiche sono moltissime, ma possono tutte essere classificate in soli quattro tipi di reazioni: sintesi, decomposizione, scambio e doppio scambio.

Fra gli esempi proposti sono citate le reazioni di precipitazione e neutralizzazione. Queste sono reazioni di doppio scambio: nel primo caso si ha la precipitazione di un sale insolubile in una soluzione acquosa, mentre nel secondo caso un acido e una base reagiscono assieme dando una molecola di acqua e rilasciando in soluzione gli altri ioni, che eventualmente, nelle condizioni opportune, potranno precipitare in un sale.

2D. Le reazioni di scambio semplice prevedono un passaggio di una specie (A, nel nostro caso) fra due specie. Tipici esempi di reazioni di scambio sono le **ossidoriduzioni** (→ Parte G, Unità 2). Le altre risposte, rispettivamente, rappresentano tutti gli altri tipi di reazioni: scambio doppio, sintesi, decomposizione.

Unità 2 – Le principali classi di composti e la loro nomenclatura

1C. Il numero di ossidazione stabilisce per convenzione l'assegnazione degli elettroni all'atomo più elettronegativo per ogni coppia di atomi, anche quando legati con legame covalente puro e non polarizzato. Evidentemente non rispecchia sempre l'effettiva distribuzione di carica, ma permette con buona approssimazione di descrivere il comportamento degli atomi nelle reazioni chimiche. La maggior parte degli atomi possiede più di un n.o. e, in particolare, i non-metalli ne hanno numerosi.

2A. Quando interagisce con i metalli l'idrogeno assume sempre n.o. = -1 e, per convenzione, deve essere scritto alla destra del composto. Il metallo, invece, essendo un alcalino-terroso, ha un solo n.o. possibile che è quello corrispondente alla sua valenza (II): +2. Il composto, quindi, sarà formato da un atomo di calcio e da due atomi di idrogeno

3B. Il nome IUPAC proposto può essere facilmente tradotto nel composto H_2SO_3 , dal quale è possibile risalire al n.o. dello zolfo: +4. Poiché lo zolfo può avere come n.o. +6 e +4, allora quello proposto deve utilizzare il suffisso -oso: acido solforoso. Le risposte A e C, rispettivamente, corrispondono a: H_2SO_4 (n.o. = +6), H_2S (un idracido con n.o. di S = -2). La D è errata (esiste uno ione solfato).

4D. Secondo la nomenclatura tradizionale, con il termine ipoclorito si intende l'anione poliatomico del cloro che ha, su 4 possibili n.o., quello più basso. In particolare, nel caso del cloro, gli n.o. possibili sono: +7, +5, +3, +1. Ne consegue che, nel nostro anione il cloro avrà n.o. = +1 e l'anione corrispondente sarà ClO^- .

5B. La reazione di neutralizzazione produce acqua a partire dagli ioni H^+ e OH^- delle specie acide e basiche, rilasciando contemporaneamente in soluzione gli anioni NO_3^- da parte dell'acido e i cationi Ca^{2+} , da parte dell'idrossido. Questi, a loro volta, potranno formare un sale ternario, di formula $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solamente in seguito alla precipitazione per evaporazione dell'acqua.

PARTE F – TERMODINAMICA E CINETICA

Unità 1 – Termodinamica: energia e reazioni

1A. La domanda richiede quale processo, fra i tre descritti corrisponda ad una reazione con $\Delta H < 0$ e, dunque, sia entalpicamente favorito. Fra le possibilità proposte l'unica che rispetta tale condizione, appunto, è l'acido acetico, dove una certa quantità di calore viene ceduta al sistema durante la trasformazione. Negli altri due casi, invece, acetone e acqua richiedono energia e, pertanto, svolgono processi endotermici, non spontanei. L'ultima possibilità è sbagliata, in quanto non si è richiesto quale processo sia esoergonico (per il cui calcolo dovremmo conoscere anche ΔS), ma solo quale sia esotermico.

2B. Una reazione endoergonica avviene solamente quando ΔG (energia libera di Gibbs) > 0 e, di conseguenza, il sistema ha assorbito energia dall'ambiente circostante (reazione non spontanea). In assenza di ulteriori dettagli non si può dire nulla su ΔH e ΔS della reazione che potrebbero dare contributi discordanti o in accordo al calcolo di ΔG (ricorda che vale: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

3C. Il primo principio della termodinamica stabilisce solamente il principio della conservazione dell'energia nei sistemi isolati: questo significa che, rispettando il primo principio della termodinamica, potrò misurare una variazione di energia, in ogni trasformazione, nelle forme di lavoro e calore. In chimica le reazioni che si svolgono a $P = 1$ atm, definiscono il calore scambiato ΔH (entalpia di reazione). Anche se generalmente una reazione spontanea è legata al rilascio di calore da parte del sistema, nell'individuazione dei processi esoergonici (gli unici realmente spontanei), dovrò considerare anche l'entropia, definita dal secondo principio della termodinamica, e confrontare i due parametri nel calcolo dell'energia libera di Gibbs (ΔG).

4C. La legge di Hess, valida per tutte le funzioni di stato (e dunque per ΔH , ΔS e ΔG), permette di calcolare facilmente i loro valori relativi alle reazioni di formazione (ΔH e ΔG) ed ai valori di entropia assoluta delle specie in gioco, facilmente reperibili in tabelle su libri o nel web.

5D. Il calcolo va svolto separatamente. Prima si calcolano ΔH° e ΔS° . Il primo è molto semplice, in quanto ho un unico termine (-31,1 kJ/mol). Per il secondo basta applicare la legge di Hess, ottenendo come risultato $\Delta S^\circ = 23,75$ J/mol K. Questo valore, per essere comparabile al ΔH° deve essere moltiplicato per la T standard ($25^\circ\text{C} = 298,15$ K) e poi riconvertito in kJ. Si ottiene $T\Delta S^\circ = 7,1$ kJ/mol. Dal confronto tra i due valori si ottiene la risposta corretta.

Unità 2 – Cinetica ed equilibrio

1B. Per risolvere il problema basta utilizzare la definizione di Q (coefficiente di reazione): essa sarà calcolata con la stessa formula della K_{eq} , in cui, però, sono sostituite le nostre concentrazioni iniziali, invece delle concentrazioni all'equilibrio.

Il valore di Q , dunque, sarà:

$$Q = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = (0,500)^2 / (0,254)^2 \cdot 0,00855 = 453$$

Poiché $Q > K_{eq}$, ne consegue che la reazione dovrà spostarsi verso i reagenti in modo da raggiungere l'equilibrio. Ricorda, inoltre, anche se ΔG è strettamente correlata alla K_{eq} della reazione, non è comunque un dato necessario per gli esercizi sugli equilibri.

2C. Data un'equazione cinetica, l'ordine della reazione è dato dalla somma dei coefficienti cinetici della reazione (2 e 1, nel nostro caso). Ricordati che i coefficienti cinetici NON sono i coefficienti stechiometrici della reazione, ma devono essere trovati sperimentalmente. In questo caso, comunque, i coefficienti cinetici coincidono con quelli stechiometrici.

3D. In una reazione che giunge all'equilibrio chimico dinamico si hanno le seguenti condizioni: 1) le concentrazioni di reagenti e prodotti non cambiano più, ma non necessariamente si ha la completa scomparsa dei reagenti. Se, infatti, la reazione non è quantitativa, si avranno sia reagenti che prodotti nella miscela all'equilibrio. 2) la velocità della reazione diretta (dai reagenti ai prodotti) raggiunge un valore caratteristico, diverso da zero, pari alla velocità della reazione indiretta (dai prodotti ai reagenti). Questo fa sì che reagenti e prodotti continuino continuamente a formarsi e trasformarsi, anche quando ci si trova all'equilibrio.

4A. I catalizzatori si legano direttamente ai reagenti, trasformando una reazione chimica in una reazione a due *step*. Entrambi gli *step* hanno stati di transizione (ST) con energia di attivazione nettamente inferiore alla reazione iniziale e, dunque, la reazione risulta favorita (e la velocità di reazione risulta molto maggiore). La risposta C non è corretta perché, evidentemente, in questi casi non ha senso riferirsi alla K_{eq} della reazione, visto che ne avremo due, una per ogni *step* di reazione. Quella della reazione generale, inoltre, non cambia perché non cambiano stato iniziale e stato finale. Infatti è errata anche la risposta B. Anche la risposta D non è esatta, perché il principio di Le Châtelier si applica alle perturbazioni effettuate sul sistema, mentre, nel nostro caso, il sistema non viene modificato: come abbiamo già detto non cambiano stato iniziale e stato finale della reazione.

5B. Per risolvere il problema bisogna definire una tabella operativa in cui si pongono i dati a nostra disposizione e si decide la x del nostro sistema:

	$[PCl_5]$	$[PCl_3]$	$[PCl_2]$
Inizio della reazione	0,72 M	0	0
Equilibrio chimico	$(0,72 - x)$ M	x M	x M

Ora, sostituendo quanto trovato nella definizione di K_{eq} , potrò ricavare un'equazione dalla cui risoluzione otterrò x :

$$K_{eq} = [PCl_3] \cdot [Cl_2] / [PCl_5] = x \cdot x / (0,72 - x) = 0,5; x^2 + 0,5x - 0,36 = 0$$

Dalla risoluzione dell'equazione di secondo grado si ottiene $x = 0,4$ (la seconda soluzione dell'equazione di secondo grado, essendo minore di zero, può essere scartata). A questo punto basta risolvere il calcolo per rispondere correttamente alla domanda. Le altre risposte sono tutte sbagliate, perché la reazione in discussione è una reazione di equilibrio e, dunque, non è quantitativa né verso i reagenti (risposta A), né verso i prodotti (risposta C). La risposta D, invece, non rispetta il principio di conservazione della massa, visto che i prodotti hanno entrambi metà delle moli iniziali dei reagenti.

PARTE G – EQUILIBRI CONCERTATI

Unità 1 – Teorie acido-base. Equilibri e misura del pH

1D. Dalla teoria acido-base di Brønsted-Lowry, un acido coniugato di una base è la stessa specie 'protonata', cioè prima della perdita di uno ione H^+ . Basta dunque aggiungere uno ione H^+ ad ogni base riportata nel testo, stando attenti alla carica corretta.

2C. Ricordati della definizione di pH e dell'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua. Ogni $pH > 7$ sarà dato da una soluzione basica, in cui, cioè la concentrazione degli ioni OH^- è maggiore di quella degli ioni H^+ . Nota anche che le risposte A e B sono sbagliate, infatti, perché non possiamo dire con alcuna certezza che la soluzione si sia formata per forza *solamente* da una base debole o forte, quando ha $pH = 8$. Per esempio, potremmo trovarci in presenza di una soluzione tampone.

3B. Per rispondere a questa domanda devi avere un po' di dimestichezza con i più importanti acidi forti e deboli e, ovviamente, ricordarti la definizione di pH. Nella serie proposta, l'acido acetico (CH_3COOH) è l'unico debole e, pertanto sarà sicuramente l'ultimo. Gli altri 3 acidi sono tutti forti e, dunque, completamente dissociati. L'acido nitrico (HNO_3) ha una concentrazione inferiore rispetto agli altri 2, pertanto sarà al terzo posto. Fra i 2 rimasti quello a concentrazione maggiore (e quindi a pH minore!) è certamente l'acido solforico che, essendo poliprotico, rilascerà sicuramente più di 0,2 mol di ioni H^+ , a parità di concentrazione di acido (curiosità: saranno comunque meno di 0,4 mol, visto che la seconda dissociazione non è completa).

4C. Per rispondere alla domanda devi considerare l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua, che, indipendentemente dalle specie disciolte in soluzione acquosa, stabilisce una quantità minima di ioni H^+ e OH^- in soluzione pari a $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. È proprio per questo che il pH di una soluzione neutra è 7.

Quando acidi e basi, anche forti, hanno concentrazioni inferiori a 10^{-7} M, l'equilibrio di autoprotolisi diventa preponderante per la concentrazione di ioni H^+ e OH^- in soluzione e l'acido (o la base) possono solo influenzare minimamente questo valore. Nel nostro caso, dunque, la soluzione sarà sicuramente appena acida, ma nei fatti approssimabile alla neutralità (se provi a svolgere il semplice calcolo ottieni infatti $pH = 6,996$).

5A. Un acido, secondo la teoria di Brønsted-Lowry è una molecola in grado di cedere ioni H^+ ad una base coniugata, che li accoglie. Quando un acido si scioglie in acqua, questa accoglie gli ioni H^+ e forma la specie H_3O^+ . Un acido forte, generalmente è caratterizzato da una elevata K_a e, pertanto, il suo equilibrio di dissociazione è spostato totalmente a destra e la reazione è quantitativa.

Unità 2 – Redox ed elettrochimica

1C. Nella reazione mostrata Si si riduce da (+4) a (0), mentre C si ossida, passando da (0) a (+2). Di conseguenza C è l'agente riducente, mentre SiO_2 è l'agente ossidante.

2B. Per rispondere alla domanda ti basta considerare la definizione di riduzione e ossidazione: in questa reazione Al si è ossidato (cioè ha aumentato il proprio numero di ossidazione, perdendo 3

elettroni) e, dunque, si è comportato da riducente, perché ha ‘fatto ridurre’ l'altra specie che partecipava alla redox cedendogli i 3 elettroni.

3D. Nel testo dell'esercizio è riportato il formalismo delle pile. Si comincia sempre con la specie che si ossida (il cui elettrodo è dunque detto anodo), che rilascia gli elettroni al sistema, per concludere con la specie che riceve gli elettroni e, dunque, si riduce (il cui elettrodo è detto catodo). Nel nostro caso, dunque, la specie che si riduce è Cu^{2+} .

4A. In base alle regole su come calcolare la fem di una pila bisogna innanzitutto individuare la specie con il potenziale di riduzione maggiore: Ag^+ . Ne consegue che nella pila mostrata, Ag^+ si ridurrà a Ag, mentre Cu si ossiderà a Cu^+ . Il calcolo della fem, quindi sarà $E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{++}} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$.

5B. Per rispondere a questa domanda devi ricordarti che, osservando la serie elettrochimica, le coppie con E_{red}° più alte sono quelle che hanno maggiore tendenza a ridursi e, di conseguenza, sono forti ossidanti. Viceversa, valori via via più bassi nella serie elettrochimica, sono tipici di sostanze che hanno minore tendenza a ridursi e, anzi, in presenza di specie con E_{red}° più grandi, tenderanno piuttosto ad ossidarsi. È proprio il caso dell'idrogeno fra quelli proposti: la sua E_{red}° è la minore delle 3 e, di conseguenza, fra le tre specie è quella che ha maggiore tendenza ad ossidarsi e, di conseguenza, è quella più riducente.

