

Proprietà delle miscele: le soluzioni

La quasi totalità dei gas, liquidi e solidi che si trovano in natura sono miscele di più sostanze non reagenti.

Una **soluzione** è una miscela omogenea monofasica in cui non esistono interfacce tra i suoi componenti.

Di norma in una soluzione le particelle disperse hanno piccole dimensioni.

Quando le dimensioni sono grandi (per es. grandi molecole o molecole aggregate) la miscela che si forma è eterogenea (**colloidi**).

In una soluzione si identifica il **solvente**, che è il componente più abbondante, e i **soluti**, i componenti che si sciolgono in esso.

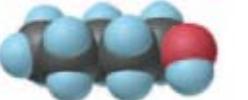
La solubilità di un soluto indica la quantità massima di soluto che si scioglie in una data quantità di solvente ad una ben precisa temperatura.

Soluzioni liquide

L'acqua è senz'altro il solvente più diffuso in natura (e non solo) data la sua abbondanza e la sua capacità solvente.

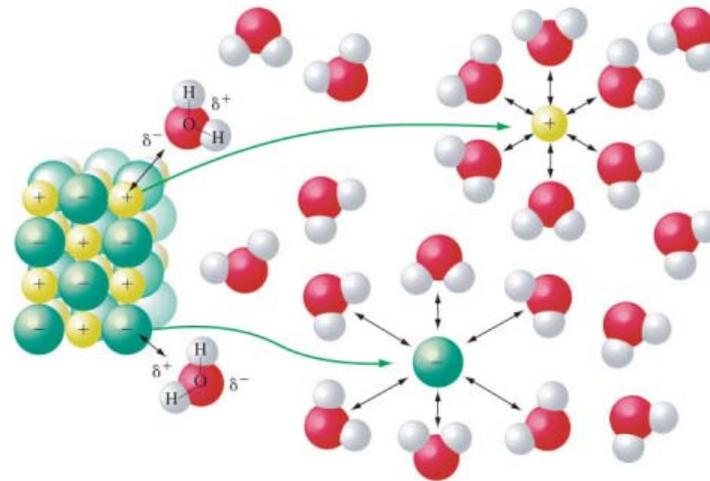
Composti apolari non sono molto solubili in acqua e preferiscono sciogliersi in solventi apolari (es. CCl_4).

Sostanze con forze intermolecolari simili si sciolgono tra di loro: **il simile scioglie il simile**.

Alcol	Modello	Solubilità in acqua	Solubilità in esano
CH_3OH (metanolo)		∞	1,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo)		∞	∞
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (propanolo)		∞	∞
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (butanolo)		1,1	∞
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (pentanolo)		0,30	∞
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ (esanolo)		0,058	∞

* Espressa in (mol alcol)/(1000 g solvente) a 20 °C.

Molti sali si sciolgono in acqua perché le forti attrazioni ioni-dipolo che si formano compensano le forti attrazioni ioniche nel solido ionico.



La solubilità in acqua di gas apolari o poco polari è dipendente dalla loro polarizzabilità che rafforza l'interazione dipolo-dipolo indotto con il solvente.

La solubilità di un gas in un liquido è descritta dalla legge di Henry:

$$S_{\text{gas}} = k_H \times P_{\text{gas}}$$

Dove k_H è la costante di Henry (dipende da gas, solvente, pressione e temperatura) e P_{gas} è la pressione parziale del gas sopra la soluzione.

La solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura

Gas	Solubilità (M)*	Temperatura di ebollizione (K)
He	$4,2 \times 10^{-4}$	4,2
Ne	$6,6 \times 10^{-4}$	27,1
N ₂	$10,4 \times 10^{-4}$	77,4
CO	$15,6 \times 10^{-4}$	81,6
O ₂	$21,8 \times 10^{-4}$	90,2
NO	$32,7 \times 10^{-4}$	121,4

* A 273 K e 1 atm.

Soluzioni gassose e solide

Soluzioni gas-gas

Tutti i gas sono infinitamente solubili l'uno nell'altro. Il tipico esempio di soluzione gassosa è l'aria (contenente circa 18 gas diversi)

Soluzioni gas-solido

Quando un gas si scioglie in un solido occupa tutti gli spazi disponibili tra le particelle impaccate del solido. Questa caratteristica può essere sfruttata per purificare gas (esempio intrappolando H_2 su Pd)

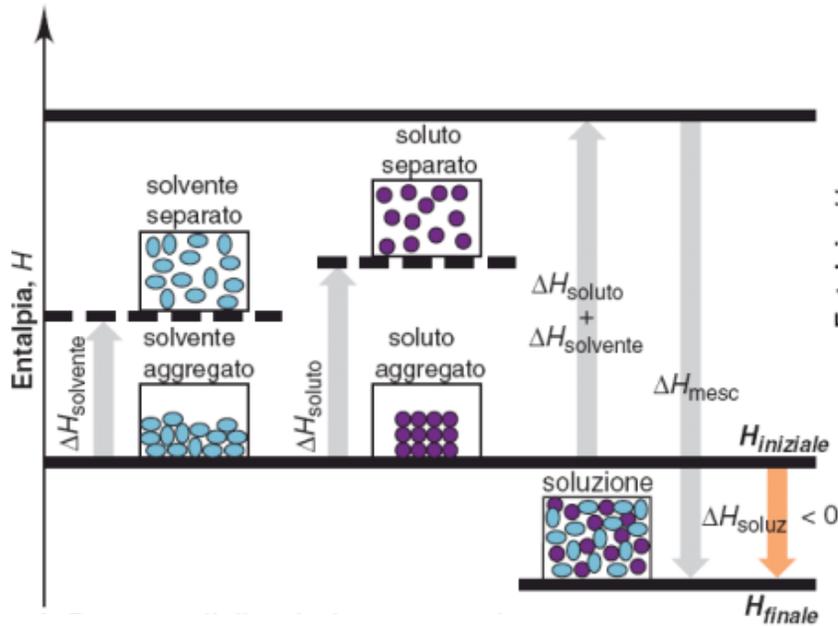
Soluzioni solido-solido

I solidi diffondono pochissimo per cui sono pochi gli esempi di soluzioni solide omogenee. In alcuni casi si preparano fondendo i solidi, miscelandoli e poi risolidificandoli (es. alcune leghe metalliche)

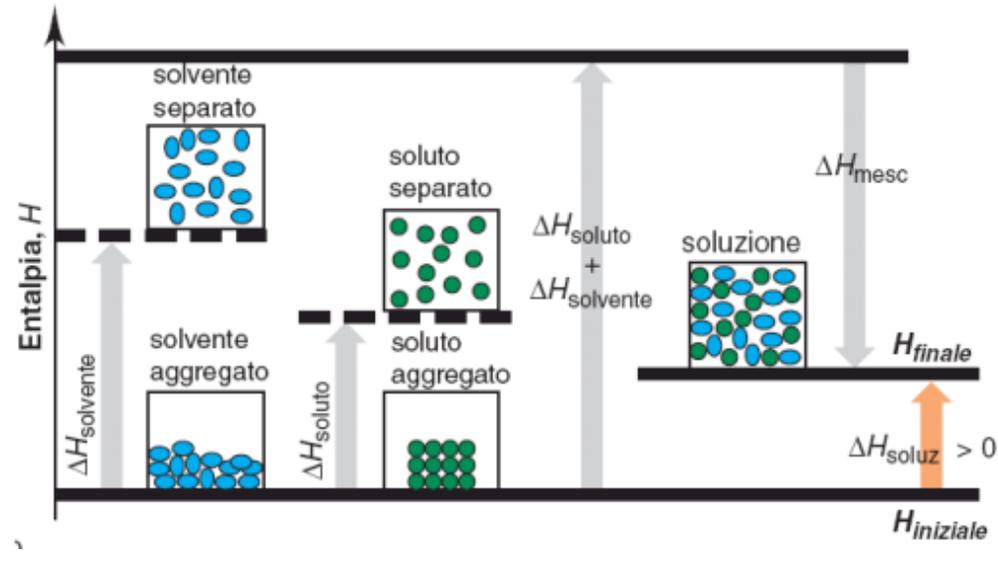
Variazioni energetiche nella formazione di soluzioni

La formazione di una soluzione può essere scissa in tre fasi principali:

- 1) le particelle di soluto si devono separare tra di loro (necessario fornire energia)
- 2) le particelle di solvente si devono separare tra di loro (necessario fornire energia)
- 3) le particelle di soluto e solvente si miscelano (energia viene liberata)



processo esotermico



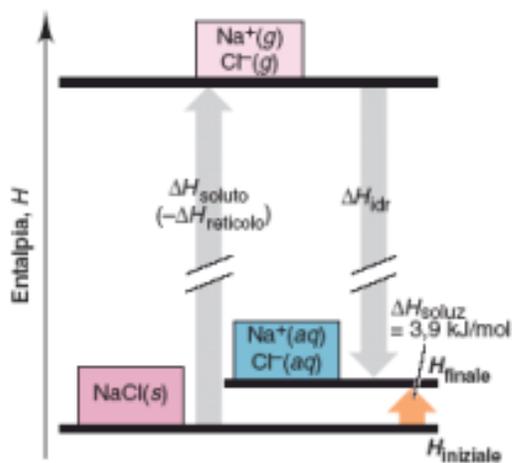
processo endotermico

L'energia liberata a seguito del miscelamento può essere superiore a quella necessaria per separare le particelle di soluto e solvente (reazione complessiva esotermica) oppure può essere inferiore (reazione complessiva endotermica)

Esempio: dissoluzione di un solido ionico

Ione	Raggio ionico (pm)	ΔH_{idx} (kJ/mol)
Gruppo 1A(1)		
Li ⁺	76	-510
Na ⁺	102	-410
K ⁺	138	-336
Rb ⁺	152	-315
Cs ⁺	167	-282
Gruppo 2A(2)		
Mg ²⁺	72	-1903
Ca ²⁺	100	-1591
Str ²⁺	118	-1424
Ba ²⁺	135	-1317
Gruppo 7A(17)		
F ⁻	133	-431
Cl ⁻	181	-313
Br ⁻	196	-284
I ⁻	220	-247

NaCl

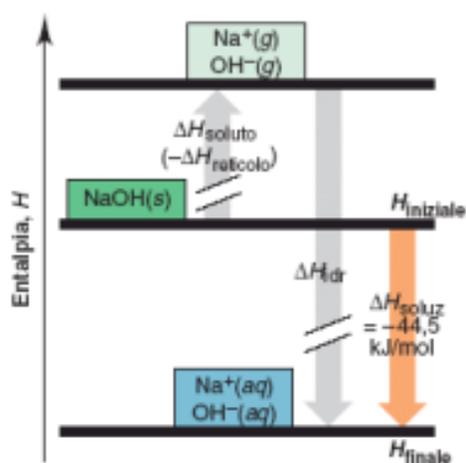


A NaCl. $\Delta H_{reticolo}$ lievemente maggiore di ΔH_{idr} ; ΔH_{soluz} è piccolo e positivo.



Piccolo assorbimento di calore

NaOH

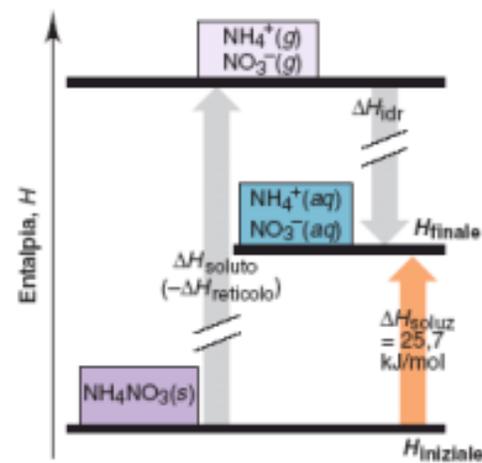


B NaOH. ΔH_{idr} predomina: ΔH_{soluz} è grande e negativo.



Liberazione di calore

NH₄NO₃



C NH₄NO₃. $\Delta H_{reticolo}$ predomina: ΔH_{soluz} è grande e positivo.



Assorbimento di calore

Quantità di soluto in una soluzione: espressioni della concentrazione

La **concentrazione** indica la quantità di un soluto all'interno di una soluzione che non dipende dalla quantità di soluzione presente.

Di norma esprime il rapporto tra la quantità di soluto e la quantità di soluzione.

Espressione della
concentrazione

Rapporto

Molarità (M)

$$\frac{\text{quantità (mol) di soluto}}{\text{volume (L) di soluzione}}$$

Molalità (m)

$$\frac{\text{quantità (mol) di soluto}}{\text{massa (kg) di solvente}}$$

Parti in massa

$$\frac{\text{massa di soluto}}{\text{massa di soluzione}}$$

Parti in volume

$$\frac{\text{volume di soluto}}{\text{volume di soluzione}}$$

Frazione molare (X)

$$\frac{\text{quantità (mol) di soluto}}{\text{quantità (mol) di soluto + quantità (mol) di solvente}}$$

Molarità e molalità

La **molarità (M)**, o concentrazione molare, è il numero di moli di soluto disciolti in 1 litro di soluzione.

$$M = \frac{n \text{ (numero di moli)}}{V \text{ (volume di soluzione in L)}}$$

E' l'espressione di concentrazione più utilizzata. In realtà poiché i volumi sono influenzati dalla temperatura anche la molarità lo è.

La **molalità (m)**, o concentrazione molale, è il numero di moli di soluto disciolti in 1 chilogrammo di solvente.

$$m = \frac{n \text{ (numero di moli)}}{\text{massa di solvente (in kg)}}$$

Molto meno diffusa, ma indipendente dalla temperatura.

Per soluzioni diluite molarità e molalità hanno valori pressochè identici

Conversione tra le diverse espressioni di concentrazione

Esercizio: Una soluzione acquosa di perossido di idrogeno (H_2O_2) ha una concentrazione del 30 % p/p e una densità di 1.11 g/mL.

Si calcoli a) la molalità, b) la frazione molare di H_2O_2 , c) la molarità.

a) La molalità indica il numero di moli per kg di solvente.

Una concentrazione 30 % p/p significa che ci sono 30 g di H_2O_2 in 100 g di soluzione.

Quindi ci sono 30 grammi di H_2O_2 in 70 g di solvente.

$$\text{moli di } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{m}{PM} = \frac{30}{34} = 0.882 \qquad m = \frac{0.882}{0.07} = 12.6$$

b) La frazione molare indica il rapporto fra le moli di H_2O_2 e quelle totali.

$$\text{moli di solvente} = \frac{m}{PM} = \frac{70}{18} = 3.89 \qquad \chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{0.882}{0.882 + 3.89} = 0.185$$

c) La molarità è il numero di moli di H_2O_2 rispetto al volume di soluzione.

$$\text{volume di 100 g di soluzione} = \frac{m}{d} = \frac{100}{1.11} = 90.1 \text{ mL} \qquad M = \frac{0.882}{0.0901} = 9.79$$

Soluzioni: prelevamento e diluizione

Quando si preleva un volume da una soluzione, la concentrazione di soluto nel volume prelevato non varia, mentre il numero di moli prelevate può essere calcolato dalla seguente relazione:

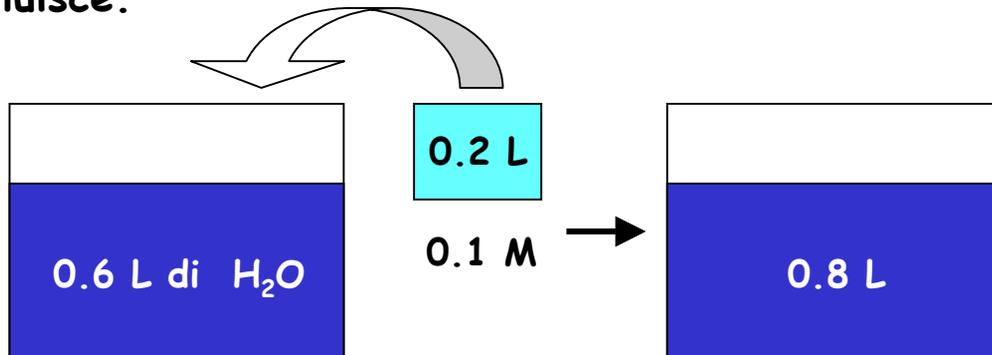
$$M = \frac{n}{V \text{ (in L)}} \longrightarrow n = M \times V$$



0.1 M

$$n = 0.1 \times 0.2 = 2 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

Quando si aggiunge solvente ad un volume di una soluzione, il numero di moli di soluto non varia, ma la sua concentrazione diminuisce. La soluzione, perciò, si diluisce.



$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 0.2 = M_2 \times 0.8$$

$$M_2 = \frac{0.1 \times 0.2}{0.8} = 2.5 \times 10^{-2}$$

Esercizio: Quanti mL di una soluzione di acido acetico (CH_3COOH) 2.9 % p/p ($d = 1.016 \text{ g/mL}$) devono essere prelevati e diluiti con acqua ad un volume finale di 810 mL per preparare una soluzione di acido 0.01 M ?

Le moli di acido acetico presenti nella soluzione finale sono:

$$n = M \times V = 0.01 \times 0.81 = 8.1 \times 10^{-3}$$

La concentrazione molare della soluzione di acido acetico di partenza può essere calcolata in questo modo:

1) Si determina il peso di 1 L di soluzione:

$$m = V \times d = 1000 \text{ mL} \times 1.016 \text{ g/mL} = 1016 \text{ grammi}$$

2) Si calcolano i grammi di soluto in 1 L di soluzione:

$$1016 \times 2.9/100 = 29.5 \text{ grammi di acido acetico}$$

3) Si calcolano le moli di soluto in 1 L di soluzione (che equivale alla molarità):

$$\text{moli} = \text{grammi} / \text{PM} = 29.5/60 = 0.49 \text{ moli/litro (M)}$$

In un passaggio unico:

$$M = \frac{1000 \text{ (mL)} \times d \text{ (g/mL)} \times \% \text{ (p/p)}}{\text{PM} \times 100}$$

In generale, il numero di moli contenute in un dato volume di una soluzione di cui si conosce la densità e la percentuale peso/peso si può calcolare usando seguente relazione:

$$\text{numero di moli nel volume } V = \frac{V \text{ (mL)} \times d \text{ (g/mL)} \times \% \text{ (p/p)}}{PM \times 100}$$

Questa equazione può essere utilizzata per risolvere questo esercizio

$$V \text{ (mL)} = \frac{n \times PM \times 100}{d \text{ (g/mL)} \times \% \text{ (p/p)}} = \frac{8.1 \times 10^{-3} \times 60 \times 100}{1.016 \times 2.9} = 16.5 \text{ mL}$$

oppure

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \qquad 0.01 \times 0.81 = 0.49 \times V_2$$

$$V_2 = \frac{0.01 \times 0.81}{0.49} = 0.0165 \text{ L} = 16.5 \text{ mL}$$

Esercizio: E' necessario preparare 250.0 mL di una soluzione di ioni alluminio(III) 0.15 M utilizzando solfato di alluminio(III) solido e 250.0 mL di una soluzione 0.05 M di ioni alluminio(III). Quanti grammi di solfato di alluminio(III) devono essere impiegati?

Le moli di alluminio(III) finali sono:

$$\text{moli Al} = M \times V = 0.15 \times 0.25 = 3.75 \times 10^{-2}$$

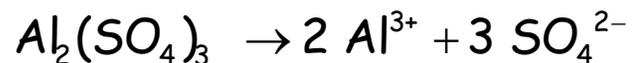
Le moli di Al(III) contenute nella soluzione sono:

$$\text{moli Al} = M \times V = 0.05 \times 0.25 = 1.25 \times 10^{-2}$$

Le moli di Al(III) necessarie sono:

$$\text{moli Al necessarie} = 3.75 \times 10^{-2} - 1.25 \times 10^{-2} = 2.5 \times 10^{-2}$$

La formula del solfato di Al(III) è $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



Quindi le moli di solfato di alluminio che corrispondono a 2.5×10^{-2} moli di Al(III) sono:

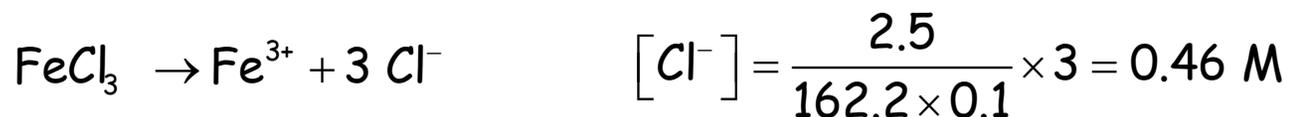
$$\frac{2.5 \times 10^{-2}}{2} = 1.25 \times 10^{-2}$$

che corrispondono a:

$$\text{grammi di } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.25 \times 10^{-2} \times 342 = 4.27$$

Esercizio: 2.5 g di cloruro di Fe(III) vengono sciolti in 100.0 mL di acqua. Quanti mL di acqua devono essere aggiunti a 50.0 mL di tale soluzione per preparare una soluzione in cui la concentrazione di ioni cloruro è 0.1 M?

La concentrazione degli ioni cloruro nella soluzione di partenza è:



Le moli di cloruro nei 50 mL sono:

$$\text{moli di Cl}^- = M \times V = 0.46 \times 0.05 = 0.023$$

Il volume di acqua necessario affinché la concentrazione di Cl⁻ sia 0.1 M è:

$$M = \frac{n}{V} \quad V = \frac{n}{M} = \frac{0.023}{0.1} = 0.23 \text{ L}$$

Il volume di acqua da aggiungere è quindi:

$$0.23 - 0.05 = 0.18 \text{ L} = 180 \text{ mL}$$

Proprietà colligative delle soluzioni

La presenza di un soluto modifica alcune proprietà fisiche del solvente.

Sorprendentemente, queste proprietà non dipendono dall'identità chimica del soluto, ma dal numero delle particelle disciolte.

Queste proprietà sono dette colligative.

Sono l'**abbassamento della pressione di vapore**, l'**innalzamento della temperatura di ebollizione**, l'**abbassamento della temperatura di solidificazione** e la **pressione osmotica**.

Rispetto alle proprietà colligative è importante classificare i soluti in non elettroliti, elettroliti forti ed elettroliti deboli.

- I non elettroliti sono soluti che si sciolgono liberando un numero di particelle (non ioniche) uguale al numero di molecole presenti allo stato solido (es. zuccheri, urea, glicerolo, ...).

- Gli elettroliti forti sono soluti che si sciolgono liberando un numero di particelle (ioniche) multiplo rispetto al numero di particelle presenti allo stato solido (es. sali ionici, acidi e basi forti).

- Gli elettroliti deboli hanno un comportamento intermedio tra i non elettroliti e gli elettroliti forti (es. acidi e basi deboli).

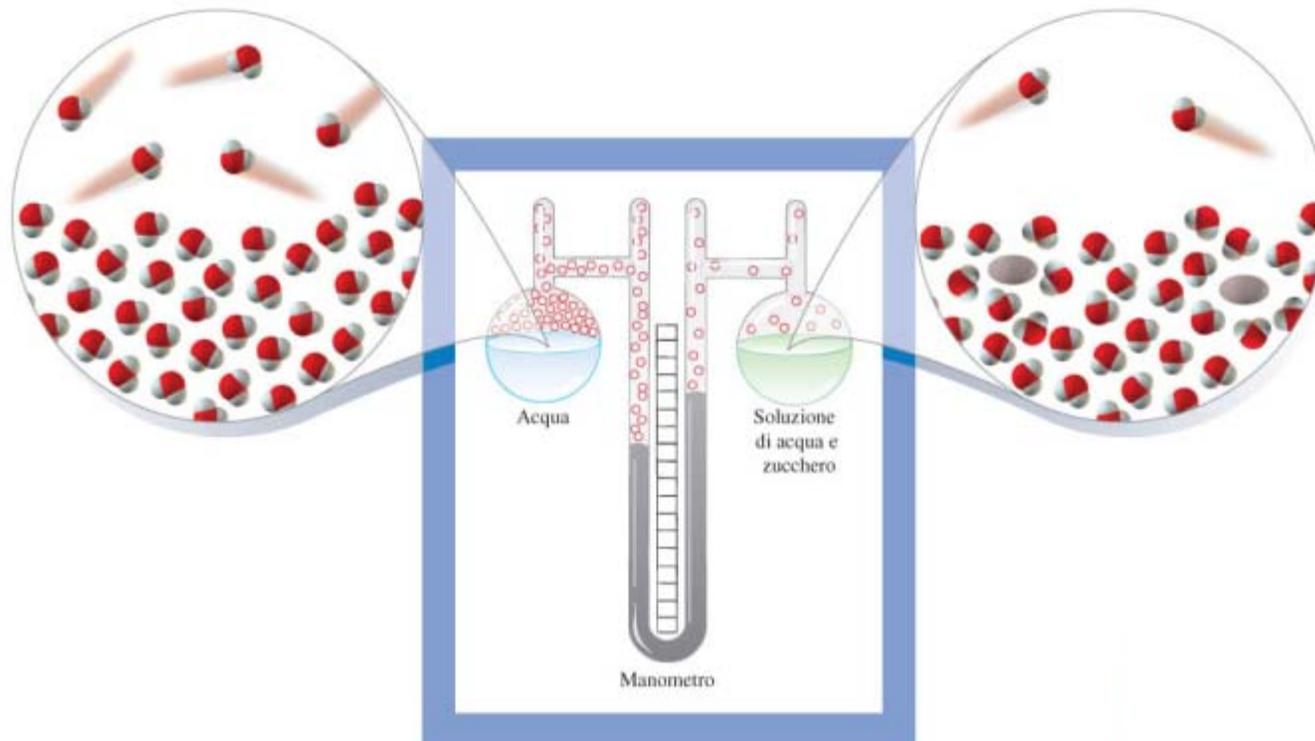
Abbassamento della pressione di vapore di una soluzione

La pressione di vapore di una soluzione contenente un soluto non elettrolita poco volatile è inferiore rispetto a quello di solvente puro.

Questo effetto è descritto dalla legge di Raoult:

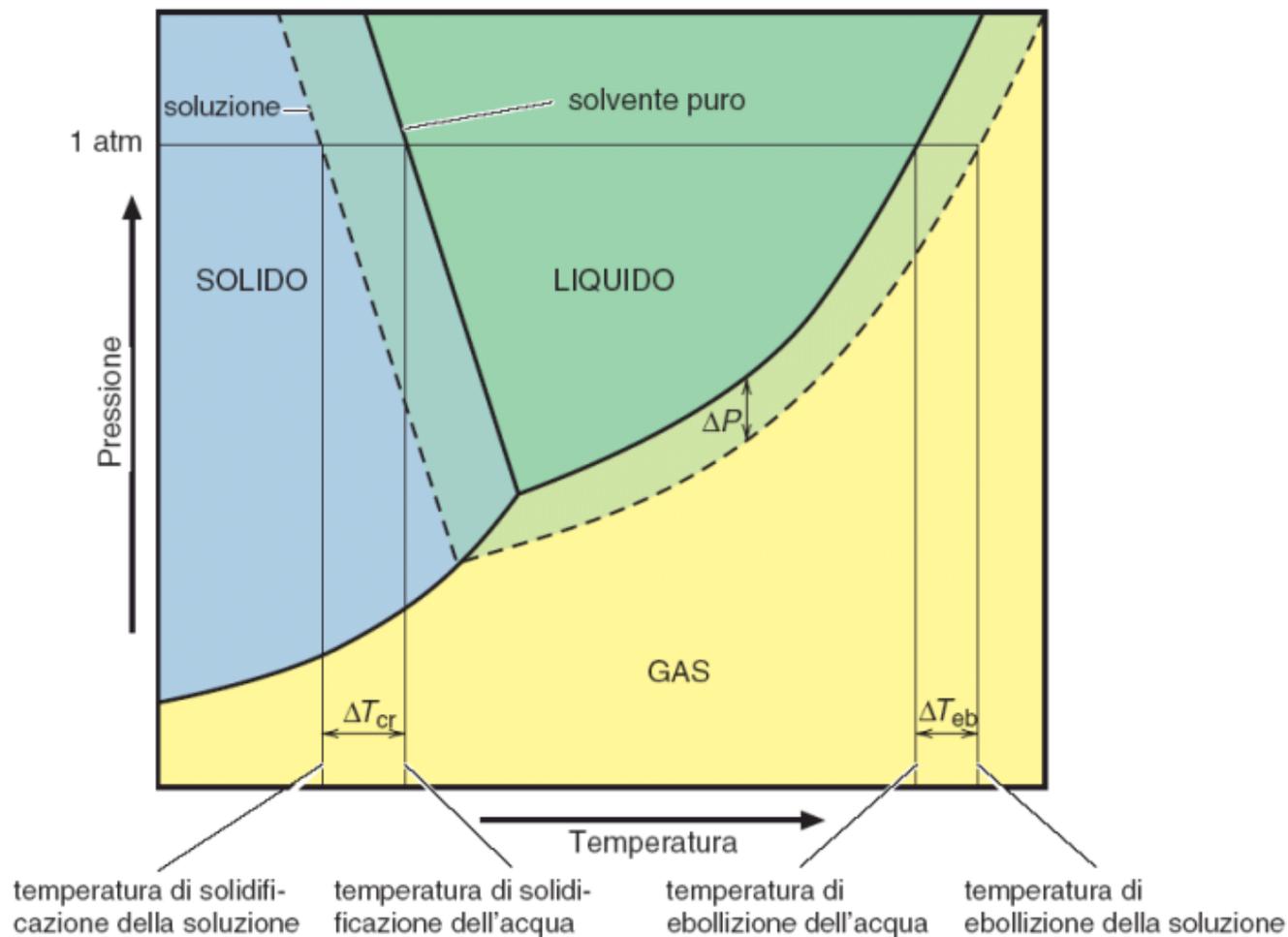
$$P_{\text{soluz}} = \chi_{\text{solvente}} \times P_{\text{solvente}}^0$$

$$\Delta P = P_{\text{solvente}}^0 - P_{\text{soluzione}} = \chi_{\text{soluto}} \times P_{\text{solvente}}^0$$



Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

L'abbassamento della pressione di vapore di una soluzione determina dei cambiamenti nelle temperature di transizione di fase tra soluzione e solvente.



Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Le variazioni quantitative nelle temperature di transizione di fase dipendono da una costante di proporzionalità (ebullioscopica o crioscopica) che dipende dal solvente e dalla concentrazione molale del soluto.

$$T_{eb}^{\text{soluzione}} - T_{eb}^{\text{solvente}} = \Delta T_{eb} = K_{eb} \times m$$

$$T_{cr}^{\text{solvente}} - T_{cr}^{\text{soluzione}} = \Delta T_{cr} = K_{cr} \times m$$

Solvente	Temperatura di ebollizione (°C)*	K_{eb} (°C/m)	Temperatura di solidificazione (°C)	K_{cr} (°C/m)
Acido acetico	117,9	3,07	16,6	3,90
Acqua	100,0	0,512	0,0	1,86
Benzene	80,1	2,53	5,5	4,90
Cloroformio	61,7	3,63	-63,5	4,70
Disolfuro di carbonio	46,2	2,34	-111,5	3,83
Etanolo	78,5	1,22	-117,3	1,99
Etere dietilico	34,5	2,02	-116,2	1,79
Tetracloruro di carbonio	76,5	5,03	-23	30

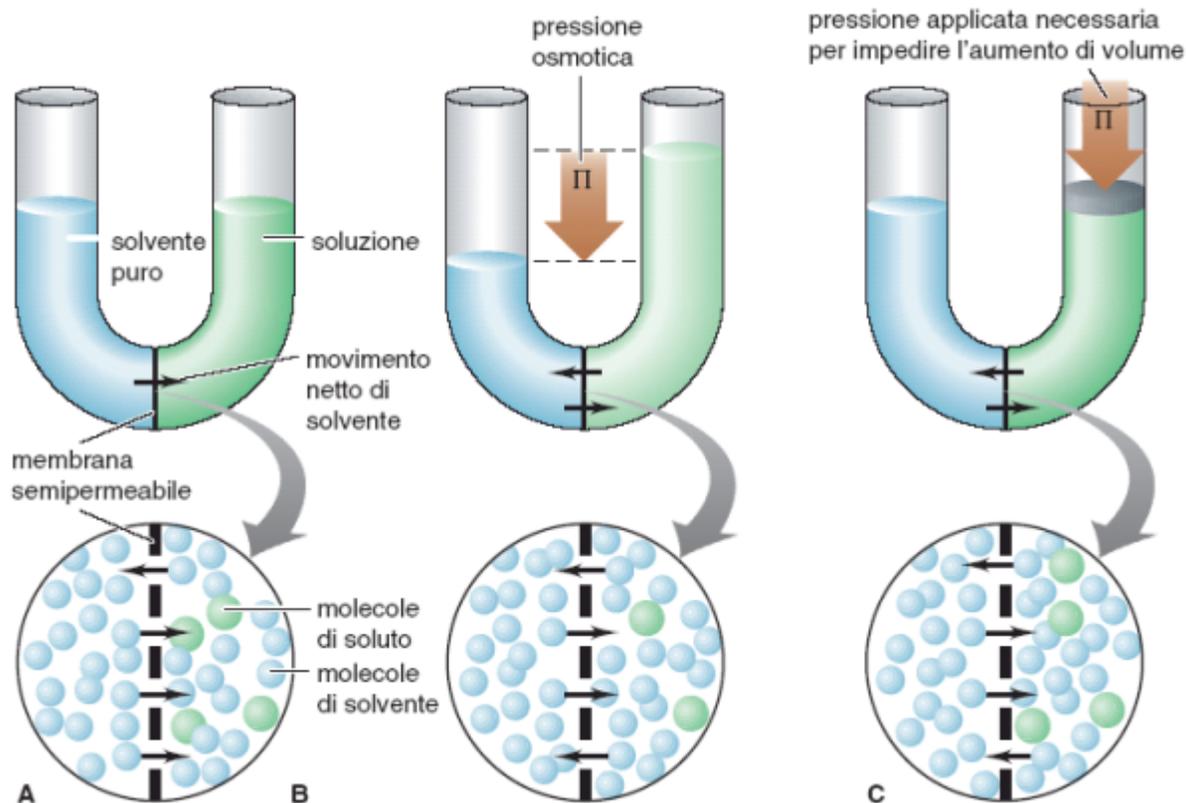
* A 1 atm.

Pressione osmotica

Quando due soluzioni acquose sono separate da una membrana semi-permeabile capace di far passare le molecole di acqua ma non quelle dei soluti, si osserva un flusso spontaneo di acqua dalla soluzione più diluita e quella più concentrata.

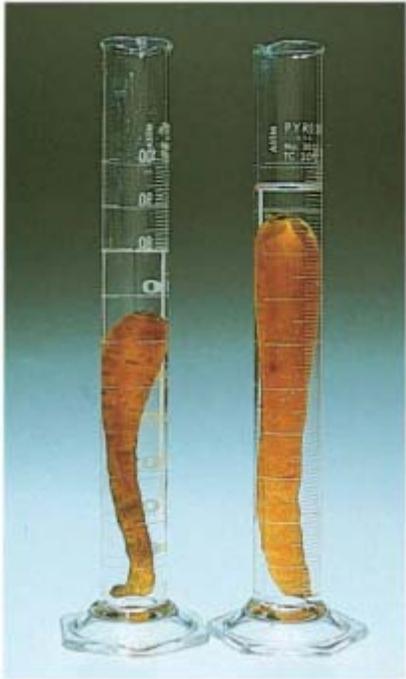
Si ricorda che una soluzione più concentrata in un soluto è più diluita in acqua e viceversa.

$$\Pi = \frac{n}{V}RT = MRT$$



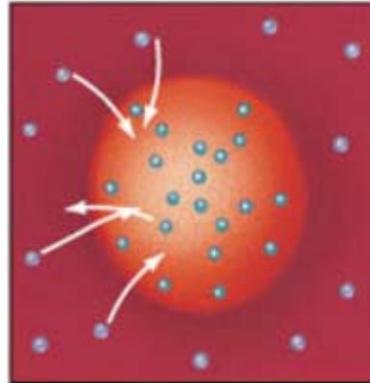
Pressione osmotica

Globuli rossi

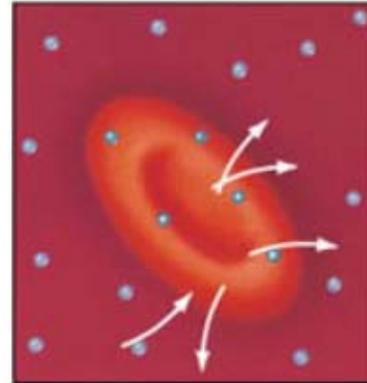


Soluzione salina

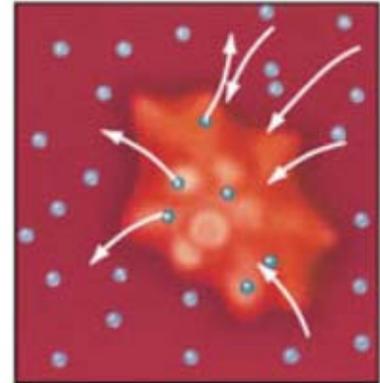
acqua pura



Le cellule si gonfiano in una soluzione a bassa concentrazione di soluto (soluzione ipotonica)



Cellule normali in soluzione isotonica



Le cellule si restringono in una soluzione a elevata concentrazione di soluto (soluzione ipertonica)

Proprietà colligative nelle soluzioni di elettroliti

In presenza di elettroliti forti l'entità delle proprietà colligative dipende dal numero di particelle ioniche rilasciate dal solido. Questo numero (per numero di particella neutra solida) è definita dal coefficiente di van't Hoff, i .

$$\Delta P = i \times \chi_{\text{soluto}} \times P_{\text{solvente}}^0$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m \times i$$

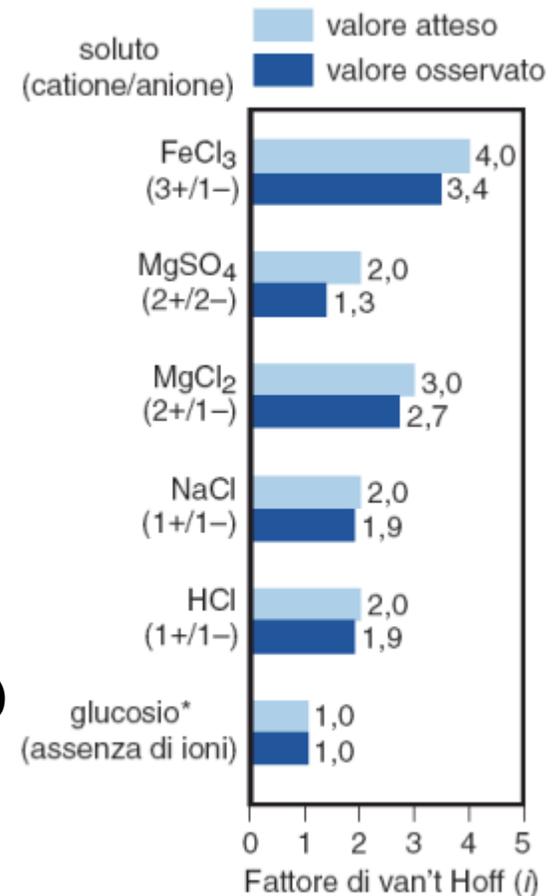
$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \times m \times i$$

$$\Pi = i \times M \times R \times T$$

Non elettroliti $\rightarrow i = 1$

Elettroliti forti $\rightarrow i = v$ (NaCl = 2, MgCl₂ = 3, FeCl₃ = 4,...)

Elettroliti deboli $\rightarrow 1 < i < v$



Esercizio: Una soluzione ottenuta sciogliendo 12 g di un soluto non-elettrolita in 380 mL di acqua esercita una pressione osmotica di 4.29 atm a 25°C. Calcolare la formula molecolare del soluto sapendo che la composizione percentuale degli elementi costituenti è C 40 %, H 6.67 %, O 53.33 %.

La formula minima del composto è:

$$C = \frac{40}{12} = 3.33 \quad ; \quad H = \frac{6.67}{1} = 6.67 \quad ; \quad O = \frac{53.33}{16} = 3.33$$

$$C = \frac{3.33}{3.33} = 1 \quad ; \quad H = \frac{6.67}{3.33} = 2 \quad ; \quad O = \frac{3.33}{3.33} = 1 \quad \longrightarrow \quad CH_2O \quad \longrightarrow \quad PM_{\text{minima}} = 30$$

Il peso molecolare del composto è:

$$\Pi = i \times M \times R \times T \qquad \Pi = i \times \frac{m}{PM \times V} \times R \times T$$

$$PM = \frac{i \times m \times R \times T}{\Pi \times V} = \frac{1 \times 12 \times 0.082 \times 298.15}{4.29 \times 0.38} = 180 \qquad \frac{PM_{\text{molecolare}}}{PM_{\text{minima}}} = \frac{180}{30} = 6$$

La formula molecolare è: $C_6H_{12}O_6$

Termodinamica

E' la scienza che si interessa di studiare le relazioni tra il calore e le altre forme di energia.

*La branca della termodinamica che studia il calore coinvolto in una reazione chimica è la **termochimica**.*

L'Energia può essere definita come la capacità di un sistema di compiere lavoro.

Tutte le diverse forme di energia possono essere raggruppate in due classi:

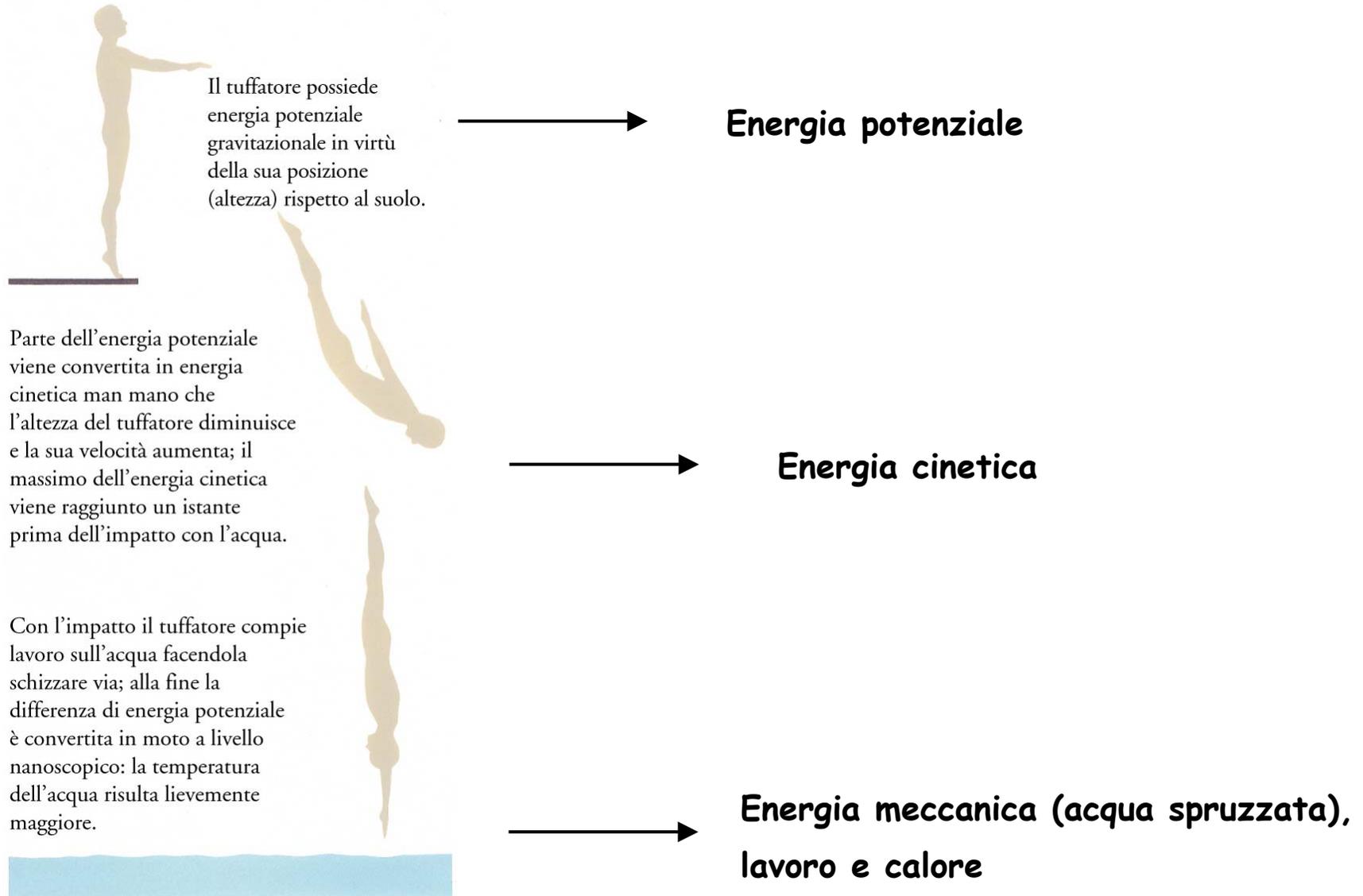
- energia potenziale (associata alla posizione del sistema)

esempi: l'energia coinvolta nei legami chimici, l'energia gravitazionale, l'energia elettrostatica

- energia cinetica (associata al moto del sistema)

esempi: l'energia termica legata al movimento delle particelle a livello molecolare, l'energia meccanica di un oggetto macroscopico in movimento, l'energia elettrica legata al movimento di elettroni in un conduttore.

L'Energia potenziale e quella cinetica si possono convertire l'una nell'altra e possono produrre lavoro e convertirsi in calore quando si trasferiscono da un corpo ad un Altro (in ogni caso l'energia complessiva è costante)



Il calore, o energia termica, (q) può essere definita come l'energia che si trasferisce da un corpo ad un altro in virtù di una differenza tra le loro temperature.

Spontaneamente il calore si trasferisce dal corpo a temperatura più elevata a quello a temperatura inferiore sino a quando si raggiunge una condizione di equilibrio in cui i due corpi possiedono la stessa temperatura.

L'energia termica di un corpo è la somma delle energie di tutti i suoi atomi o molecole costituenti.

L'energia termica dipende dalla temperatura del sistema (movimento delle particelle), dal tipo di particelle e dal loro numero.

Quindi l'energia termica posseduta da una sostanza dipende dalla sua temperatura e dalla sua quantità.

Le unità di misura comunemente utilizzate per l'energia termica sono:

- la caloria, cal, che è il calore necessario ad aumentare di un grado (da 14.5 a 15.5 °C), la temperatura di 1 grammo di acqua.
- il joule, J, è l'unità del SI ($\text{kg m}^2/\text{s}^2$) \rightarrow 1 caloria = 4.184 J

La capacità termica specifica, o calore specifico, di una sostanza indica il calore che deve essere fornito ad una certa quantità di sostanza (1 grammo o 1 mole) per aumentarne la temperatura di un grado.

$$\text{Capacità termica specifica (J/g}\times\text{K)} = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

$$\text{Capacità termica molare (J/mol}\times\text{K)} = \frac{q}{n \times \Delta T}$$

Attraverso queste relazioni è possibile calcolare il calore che deve essere trasferito (o sottratto) ad una certa quantità di sostanza per riscaldarla (o raffreddarla) facendone variare la temperatura di ΔT .

Sostanza	Calore specifico (J/g×K)
Alluminio	0.9
Ferro	0.45
Acqua (l)	4.18
Ammoniaca (l)	4.7
Acqua (g)	1.8

Sistema e Ambiente

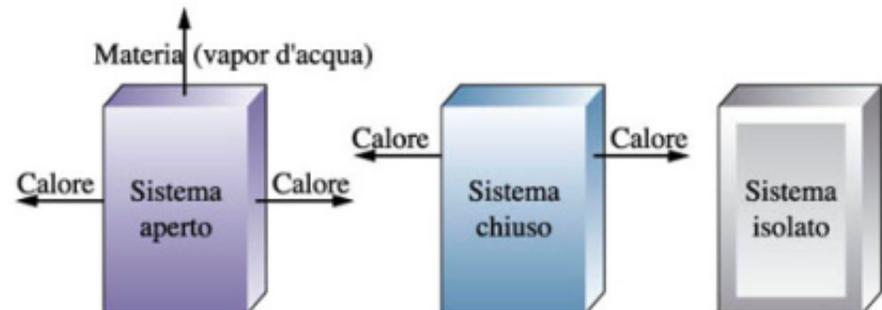
Dovendo studiare trasferimenti di energia è importante definire con precisione i compartimenti tra i quali avviene il trasferimento.

In termodinamica si definisce **sistema** la parte di spazio entro la quale avviene il processo che si sta studiando (per esempio una reazione chimica).

Tutto quello che si trova intorno al sistema è l'**ambiente**.

L'insieme (sistema + ambiente) definisce l'universo termodinamico.

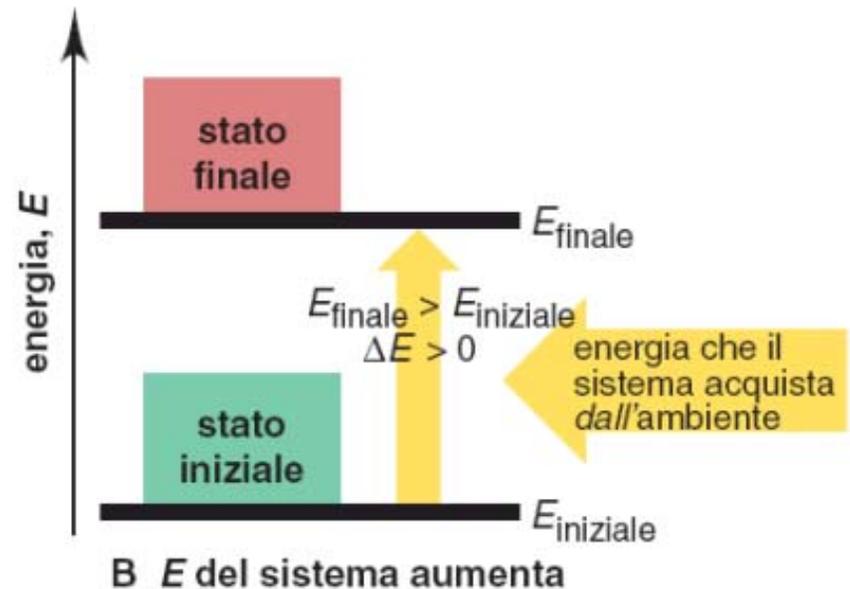
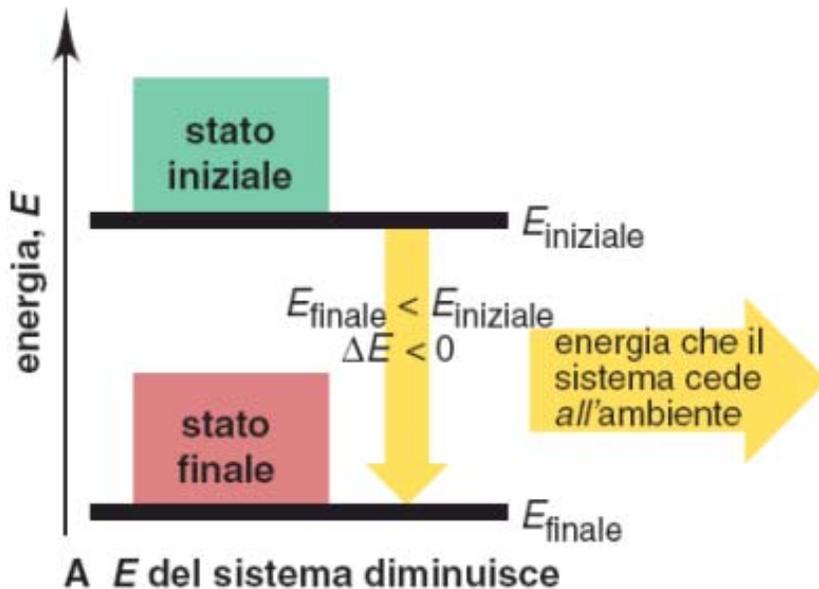
Il sistema, a seconda di come è "collegato" termodinamicamente all'ambiente, può essere **aperto** (se può scambiare materia ed energia), **chiuso** (solo energia) o **isolato** (né energia, né materia).



Flussi di energia tra sistema/ambiente

La somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale di un sistema estesa a tutte le particelle presenti rappresenta la sua **energia interna**, E . In una reazione chimica la variazione di energia interna è la differenza tra quella dei prodotti e quella dei reagenti

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}} = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$$



Calore e lavoro

Sono le due forme con cui l'energia si trasferisce tra il sistema e l'ambiente.

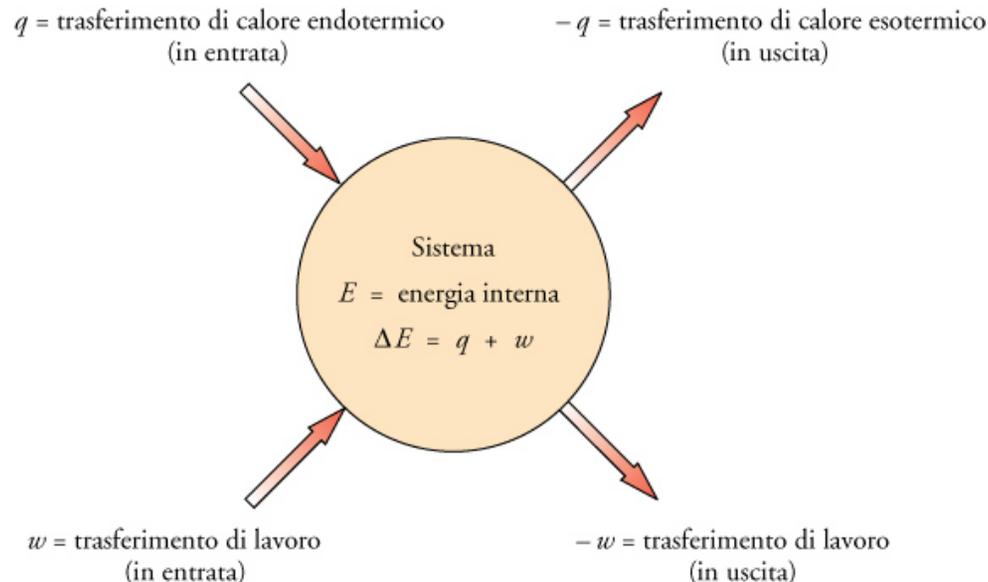
Il calore (simbolo q) si trasferisce quando ci sono differenze di temperatura.

Tutte le altre forme di trasferimento di energia coinvolgono un lavoro (simbolo w) nel quale un oggetto viene spostato da una forza.

Poiché l'energia può essere trasferita solo sotto forma di calore e/o lavoro, la variazione di energia interna del sistema è:

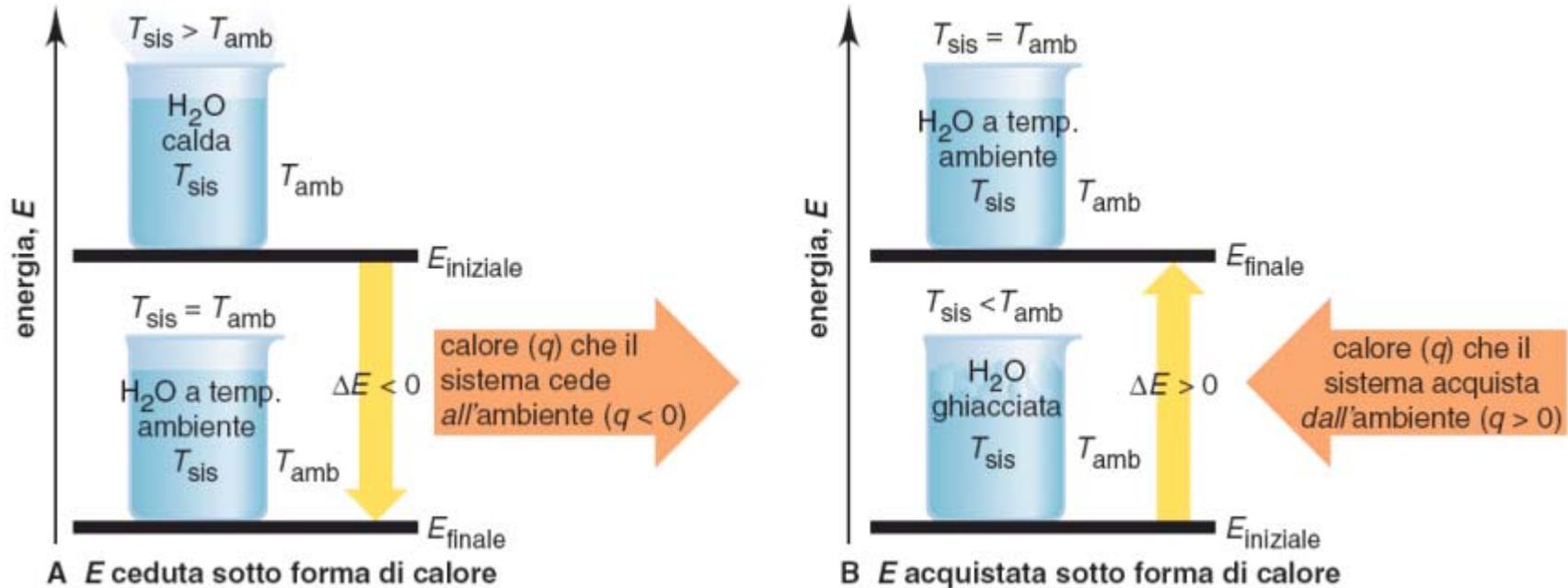
$$\Delta E = q + w$$

I valori di q e w possono essere positivi e negativi a seconda della direzione con cui calore e lavoro vengono trasferiti tra sistema e ambiente.



Trasferimento di energia tramite il solo calore ($w = 0$)

$$\Delta E = q$$



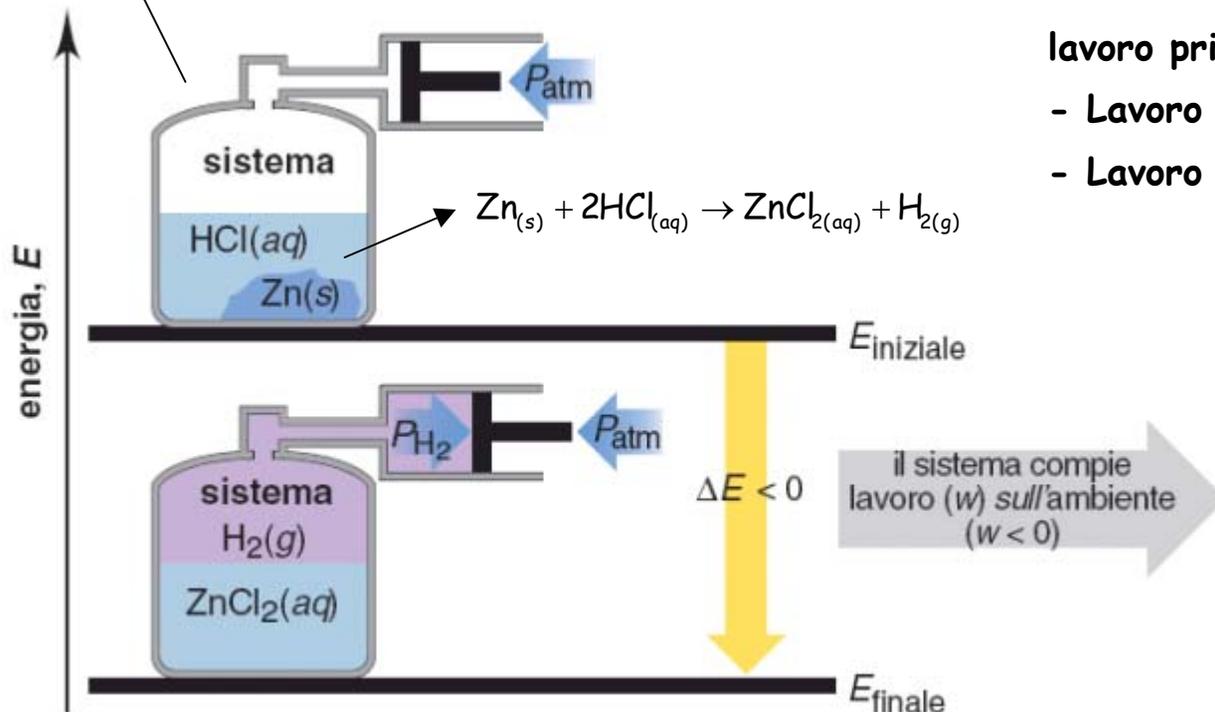
$$\Delta E < 0 \longrightarrow q < 0$$

$$\Delta E > 0 \longrightarrow q > 0$$

Trasferimento di energia tramite il solo lavoro ($q = 0$)

Recipiente isolato termicamente

$$\Delta E = w$$



Una reazione chimica può compiere

lavoro principalmente in due modi:

- Lavoro elettrico (reazioni redox)

- Lavoro di espansione

$$w = P \times \Delta V$$

$$\Delta E < 0 \rightarrow w < 0$$

Se si comprime l' H_2 si compie lavoro sul sistema:

$$\Delta E > 0 \rightarrow w > 0$$

Il principio di conservazione dell'energia

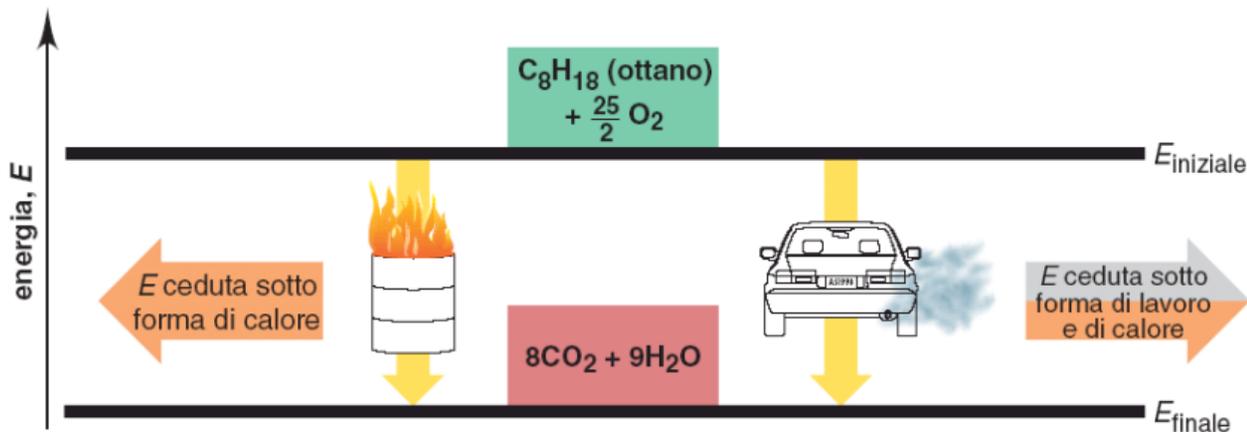
È il primo principio della termodinamica.

Enunciato: **“L'energia dell'Universo è costante”** oppure **“Nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma”**.

Vale per qualunque processo fisico o chimico.

$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0$$

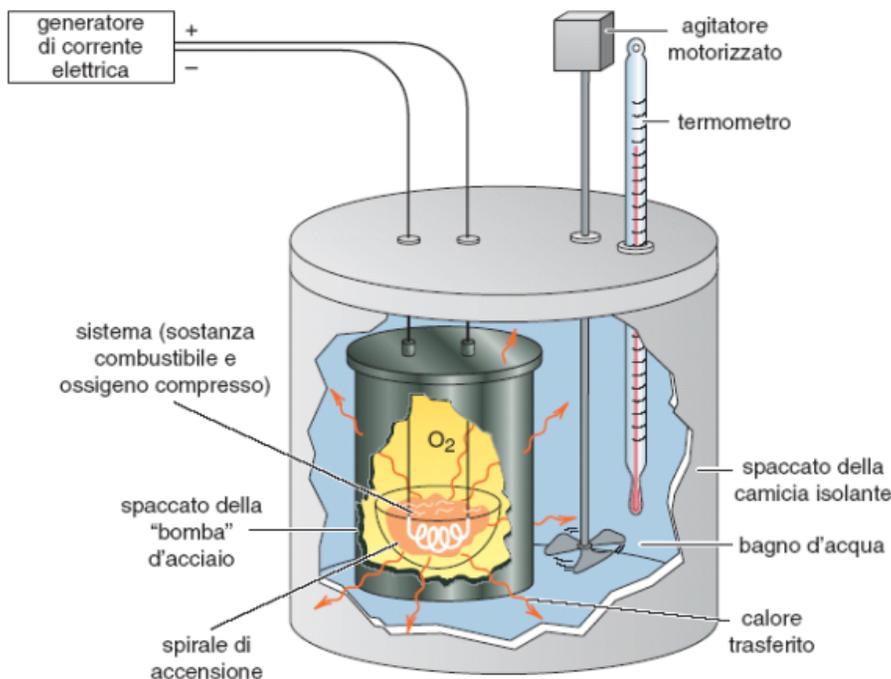
L'energia interna è una funzione di stato, cioè il suo valore dipende dallo stato in cui si trova il sistema e non dal cammino percorso dal sistema per raggiungere quella condizione. Altri esempi di funzioni di stato sono la pressione o il volume. Invece, calore e lavoro non sono funzioni di stato.



La variazione di energia interna di un sistema nel quale avviene una reazione chimica può essere determinata misurando il calore liberato/assorbito dal processo se questo non compie lavoro:

$$\Delta E = q + w \longrightarrow \text{se } w = 0 \longrightarrow \Delta E = q$$

Per reazioni che non comportano un lavoro elettrico, questa condizione può essere soddisfatta misurando il calore di reazione a volume costante attraverso dispositivi chiamati **calorimetri**.



Calorimetro usato per determinare il calore di combustione a volume costante.

Il calore rilasciato può essere misurato dall'aumento di temperatura del bagno di acqua (a massa nota) che circonda la camera di combustione.

Entalpia

La maggior parte delle trasformazioni chimiche avviene a pressione costante (piuttosto che a volume costante).

E' perciò utile definire una singola variabile termodinamica che tenga conto delle variazioni di energia interna in queste condizioni.

Questa grandezza è l'**entalpia** (simbolo **H**).

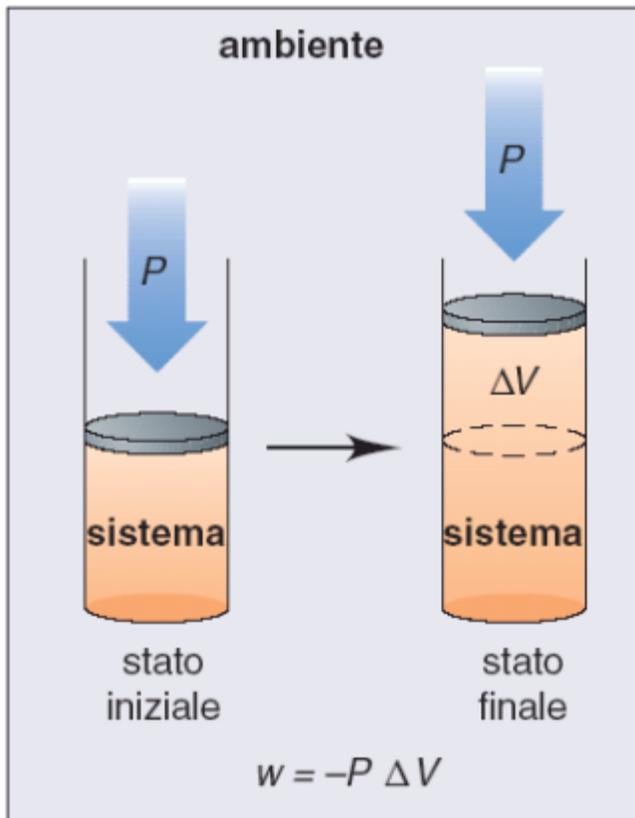
L'entalpia di un sistema è definita come la somma tra la sua energia interna più il prodotto pressione × volume:

$$H = E + PV$$

e la corrispondente variazione di entalpia di un sistema mantenuto a pressione costante è:

$$\Delta H = \Delta E + P \times \Delta V$$

Anche l'entalpia è una funzione di stato.



Quando un sistema si espande contro una pressione costante (per es. quella atmosferica) compie lavoro che perciò "esce" dal sistema ($-w$).

Pertanto il lavoro compiuto è $w = -P \Delta V$

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V$$

Considerando q_p il calore scambiato dal processo a P costante si ha che:

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

$$\text{Da cui: } q_p = \Delta E + P\Delta V \longrightarrow q_p = \Delta H$$

La variazione di entalpia di una reazione corrisponde alla quantità di calore scambiata a pressione costante.

Confronto tra ΔE e ΔH

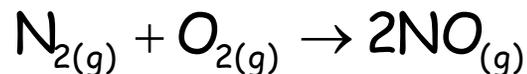
ΔH può fornire utili informazioni sulla variazione di energia interna di un sistema nel quale avviene una trasformazione chimica:

1) Reazioni in cui non partecipano gas

Poiché le variazioni di volume di liquidi e solidi sono trascurabili

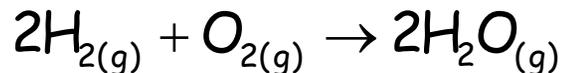
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \longrightarrow \Delta V \cong 0 \longrightarrow \Delta H \cong \Delta E$$

2) Reazioni in cui le moli di gas presenti **non variano** a seguito della trasformazione



Anche in questo caso $\longrightarrow \Delta V \cong 0 \longrightarrow \Delta H \cong \Delta E$

3) Reazioni in cui le moli di gas presenti **variano** a seguito della trasformazione



In questo caso $\Delta V \neq 0$ ma di norma $q_p \gg \Delta V$ per cui ancora $\Delta H \cong \Delta E$

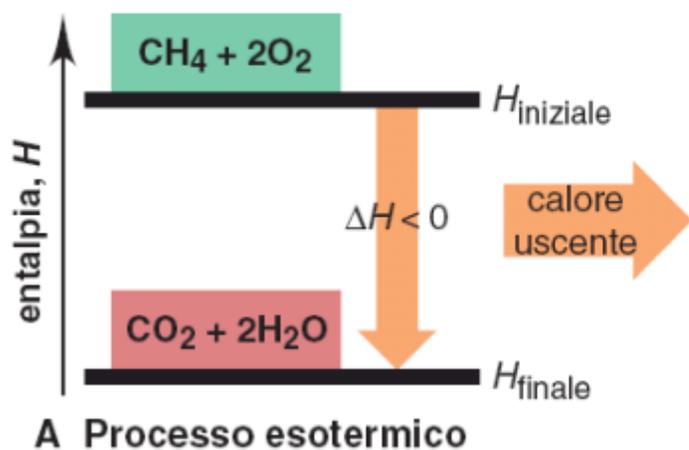
Nella reazione esempio il termine $P\Delta V$ è circa lo 0.5 % di ΔH

Reazioni endotermiche ed esotermiche

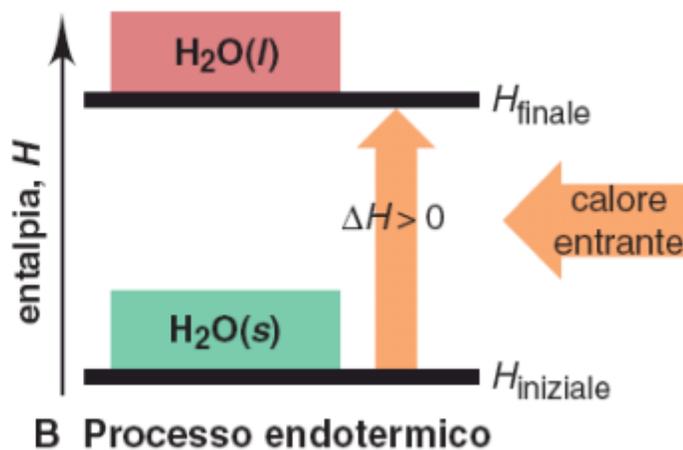
La variazione di entalpia di una reazione chimica, ΔH_r , indica la differenza tra l'entalpia dei prodotti e quella dei reagenti:

$$\Delta H_r = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Il segno di ΔH_r indica se nella trasformazione viene assorbito o rilasciato calore.



$$\Delta H_r < 0$$

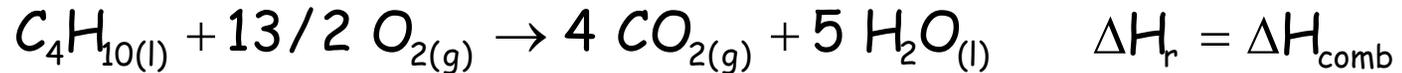


$$\Delta H_r > 0$$

Le variazioni di entalpia di alcuni processi sono indicate con nomi particolari:

- 1) Quando 1 mole di una sostanza si combina con l'ossigeno, il calore scambiato è detto **calore di combustione**:

Es:



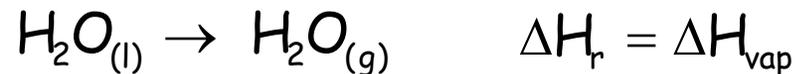
- 2) Quando 1 mole di un composto viene prodotta a partire dai suoi elementi, il calore scambiato è detto **calore di formazione**:

Es:



- 3) Quando 1 mole di una sostanza passa allo stato gassoso, il calore scambiato è detto **calore di vaporizzazione**:

Es:



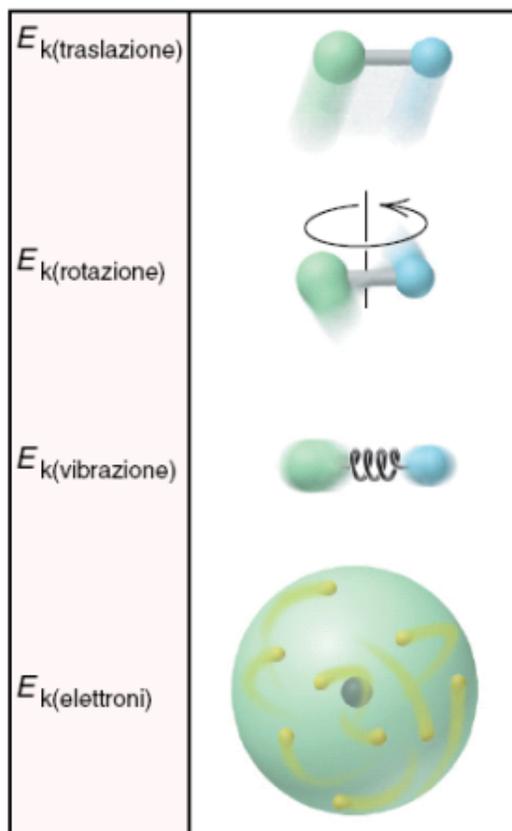
Origine della variazione di entalpia in una reazione chimica

Esempio:

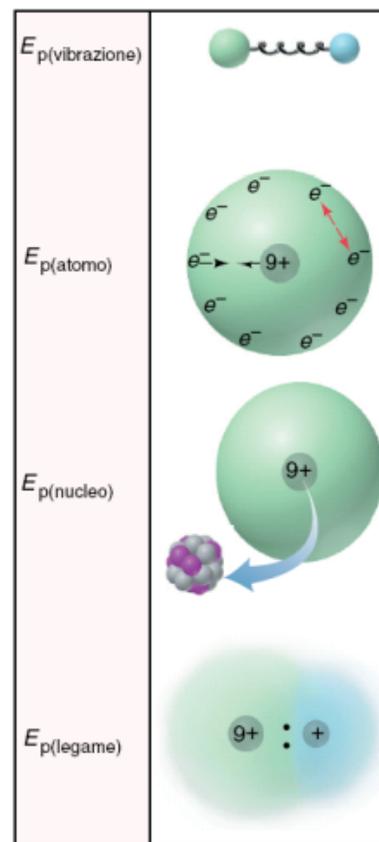


Non ci sono variazioni di moli gassose per cui $\Delta H_r \cong \Delta E_r$

Le componenti principali dell'energia interna di un sistema chimico sono:



A Contributi all'energia cinetica (E_k)



B Contributi all'energia potenziale (E_p)



Se la reazione viene condotta a temperatura non cambia, i contributi all'energia cinetica non variano.

Tra i contributi all'energia potenziale, quelli relativi alle attrazioni nucleo-elettrone e alle attrazioni protoni-neutroni nel nucleo non variano.

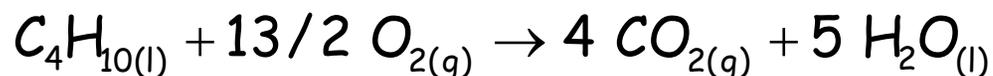
L'energia potenziale di vibrazione varia leggermente perché variano gli atomi legati, ma di norma questa variazione è piccola.

Il contributo che varia notevolmente a seguito della reazione è l'energia potenziale associata alla forza di attrazione tra i nuclei e la coppia di elettroni condivisa che costituisce il legame covalente.

La variazione di entalpia di una reazione dipende dalla differenza tra le forze dei Legami dei reagenti e quelle dei prodotti.

I legami H-F nelle due molecole di HF sono più forti rispetto a quelli H-H e F-F presenti nelle due molecole di partenza.

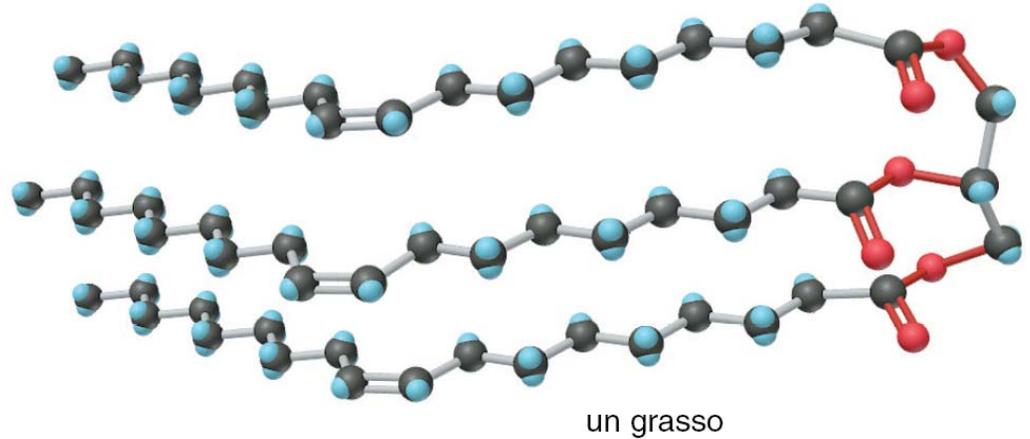
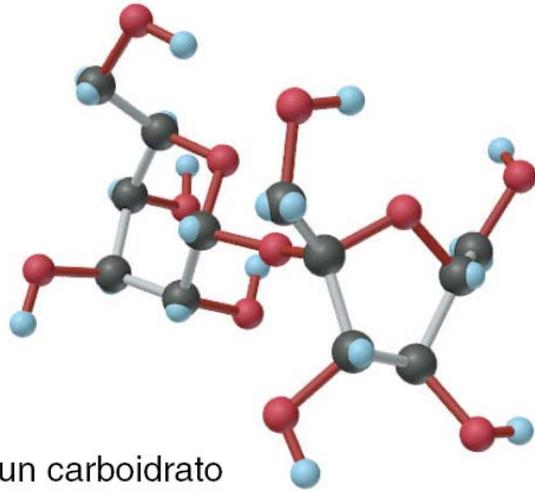
Di norma la combustione di un composto organico (reazione con O_2) porta alla rottura di legami C-C e C-H e formazione di legami C-O e O-H che hanno una maggiore forza di legame.



In questi casi l'energia rilasciata dalla reazione (ΔH_{comb}) è funzione del numero di legami più deboli che si rompono.

	Composti a 2 atomi di carbonio		Composti a 1 atomo di carbonio	
	etano (C_2H_6)	etanolo (C_2H_5OH)	metano (CH_4)	metanolo (CH_3OH)
Formula di struttura	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-O-H \\ & \\ H & H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O-H \\ \\ H \end{array}$
Somma dei legami C—C e C—H	7	6	4	3
Somma dei legami C—O e O—H	0	2	0	2
ΔH_{comb} (kJ/mol)	-1560	-1367	-890	-727
ΔH_{comb} (kJ/g)	-51,88	-29,67	-55,5	-22,7

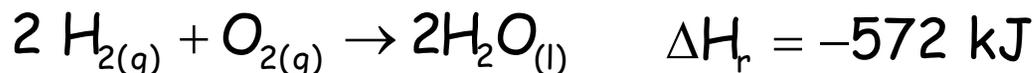
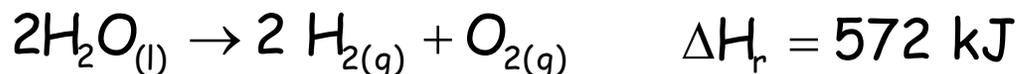
In analogia, il rilascio di energia più elevato nella combustione dei grassi rispetto Ai carboidrati è funzione del minor numero di legami C-O presenti



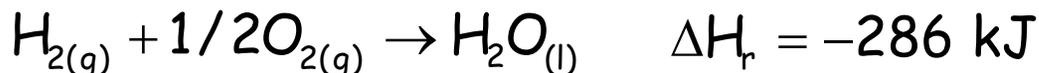
<u>Sostanza</u>	<u>ΔH_{comb} (kJ/g)</u>
Grassi	
oli vegetali	-37,0
margarina	-30,1
burro	-30,0
Carboidrati	
zucchero da tavola (saccarosio)	-16,2
riso integrale	-14,9
sciropo di acero	-10,4

Le due caratteristiche principali della variazione di entalpia di reazione sono:

- **il segno, che definisce se la reazione è esotermica ($\Delta H_r < 0$) o endotermica ($\Delta H_r > 0$)**
E' importante sottolineare il fatto che il segno dipende dalla direzione in cui viene considerata la reazione.



- **il valore assoluto, che è direttamente proporzionale alla quantità di sostanza che reagisce.**



I calori di reazione molari possono essere utilizzati per convertire il numero di moli dei composti coinvolti in una reazione nella quantità equivalente di calore.

Legge di Hess

Talvolta ci sono reazioni chimiche che non possono essere fatte avvenire attraverso una singola trasformazione (per esempio una reazione appartenente ad un processo biochimico complesso).

E' comunque possibile determinare la variazione di entalpia di una reazione senza doverla fare in laboratorio?

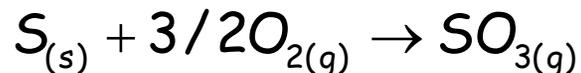
Sì, applicando la **legge di Hess**: la variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia delle sue singole tappe (l'entalpia è una funzione di stato).

Per applicare la legge di Hess si deve scomporre la reazione di interesse in diversi stadi per i quali la variazione di entalpia è nota indipendentemente dal fatto che la reazione avvenga effettivamente secondo quel percorso.

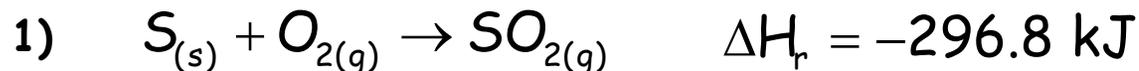
Il ΔH_r della reazione di interesse potrà essere calcolato sommando i valori di ΔH_r delle singole tappe.

Esempio dell'applicazione della legge di Hess.

Si voglia determinare ΔH_r della reazione di combustione dello zolfo a triossido di zolfo:



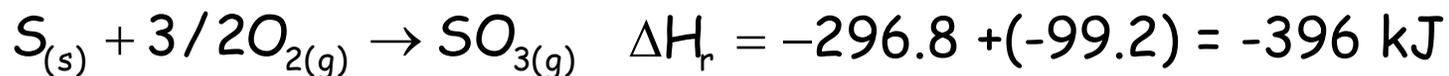
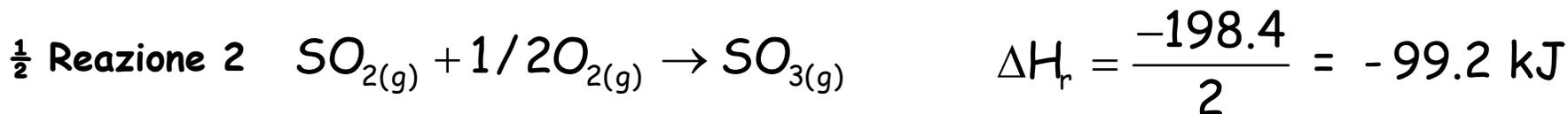
Quando si brucia lo zolfo in eccesso di ossigeno si forma il biossido di zolfo:



Se si fa reagire SO_2 con ossigeno si può ottenere il triossido:



Si può notare che la reazione di cui vogliamo determinare la variazione di entalpia può essere ottenuta sommando la reazione 1 con la "metà" della reazione 2.



L'entalpia è una funzione di stato per cui non importa quale sia il percorso che porta ad ottenere SO_3 da S e O_2 .

Strategia per l'applicazione della legge di Hess

- 1) Identificare la reazione a ΔH_r incognita
- 2) Trovare una serie di reazioni a ΔH_r noto che sommate diano la reazione di interesse
- 3) Sommare i valori di ΔH_r delle reazioni tenendo conto della loro stechiometria rispetto a quella della reazione a ΔH_r incognito

Entalpia standard di reazione (ΔH_r^0)

La variazione di entalpia di una reazione è dipendente dalle condizioni sperimentali in cui viene svolta la reazione.

Per questo motivo è utile fissare delle condizioni standard a cui determinarla in modo da permettere il confronto tra reazioni diverse.

Lo **stato standard** si riferisce ad una temperatura di 25°C ed è definito dalle seguenti condizioni:

- per un gas è definito da una pressione di 1 atm assumendo un comportamento ideale
- per un soluto in una soluzione acquosa è definito da una concentrazione 1 M
- per una sostanza pura è definito dalla sua forma più stabile alla pressione di 1 atm

Quando una variabile termodinamica viene determinata in una reazione in cui tutte le sostanze sono presenti nei loro stati standard si usa l'apice 0 in alto a destra.

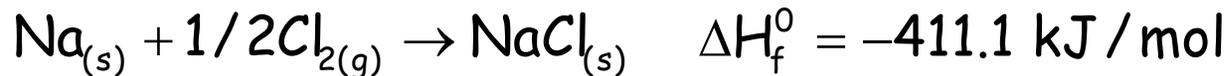
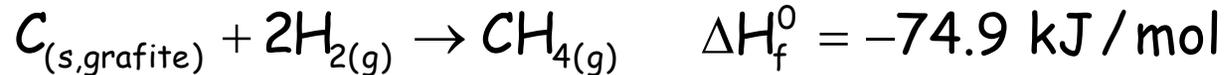
ΔH_r entalpia di reazione

ΔH_r^0 entalpia standard di reazione

Entalpia standard di formazione (ΔH_f^0)

La variazione di entalpia della reazione di formazione di una mole di un composto a partire dai suoi elementi costituenti nei loro rispettivi stati standard è nota come **entalpia standard di formazione** (simbolo ΔH_f^0).

Esempi:



I valori di entalpia standard di formazione sono tabulati per tutti i composti.

Ad ogni elemento nel suo stato standard è assegnato un ΔH_f^0 pari a zero.

Ogni elemento ha un solo stato standard

carbonio		cloro		ossigeno	
C(grafite)	0	Cl(g)	121,0	O ₂ (g)	0
C(diamante)	1,9	Cl ₂ (g)	0	O ₃ (g)	143

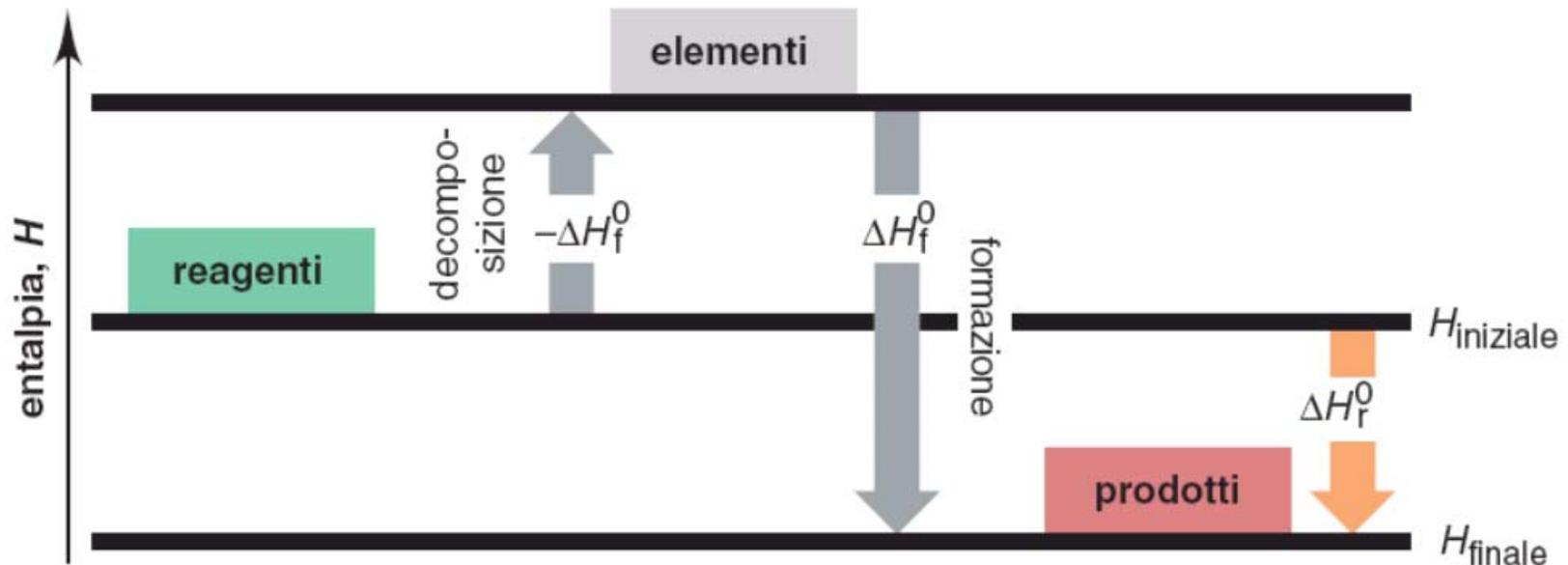
Di norma la maggior parte dei composti ha ΔH_f^0 negativi, cioè i composti sono più stabili degli elementi costituenti.

Determinazione di ΔH_r^0

Applicando la legge di Hess ed utilizzando i valori di ΔH_f^0 è possibile calcolare il valore di ΔH_r^0 di una reazione.

Una reazione si può suddividere in due fasi:

- la decomposizione dei reagenti negli elementi costituenti
- la loro reazione per formare i prodotti.

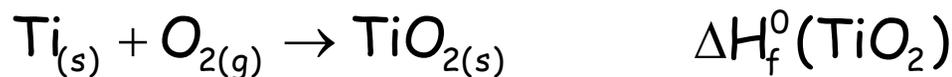
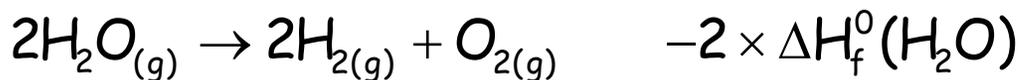
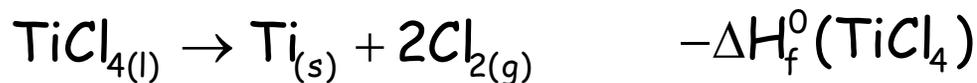


Sommando le variazioni di entalpia di questi due processi si ottiene il valore di ΔH_r^0 della reazione.

Esempio:



Questa reazione può essere scomposta in 4 reazioni che rappresentano la decomposizione/formazione dei composti coinvolti:



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{TiO}_{2(s)}) + 4 \times \Delta H_f^0(\text{HCl}_{(g)}) + [-\Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(l)}) + (-2 \times \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}))]$$

$$\Delta H_r^0 = \underbrace{[\Delta H_f^0(\text{TiO}_{2(s)}) + 4 \times \Delta H_f^0(\text{HCl}_{(g)})]}_{\text{prodotti}} - \underbrace{[\Delta H_f^0(\text{TiCl}_{4(l)}) + 2 \times \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})]}_{\text{reagenti}}$$

Generalizzando, il valore di ΔH_f^0 di una reazione può essere calcolato secondo la seguente equazione:

$$\Delta H_r^0 = \sum m \times \Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum n \times \Delta H_f^0(\text{reagenti})$$

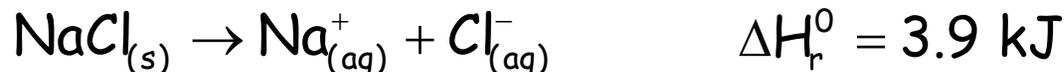
dove **m** ed **n** sono i coefficienti stechiometrici dei composti nella reazione bilanciata

Un valore negativo dell'entalpia di reazione indica che il contenuto energetico del sistema diminuisce passando dai reagenti ai prodotti (reazione esotermica).

Questa condizione favorisce la spontaneità del processo, ma non lo garantisce.

Esistono numerosi processi fisici e chimici che pur avvenendo spontaneamente sono associati ad una variazione positiva di entalpia (processi endotermici)

Esempi:



Osservando con attenzione le caratteristiche che accomunano i processi endotermici spontanei si nota che in tutti i casi la materia passa da uno stato più ordinato ad uno più disordinato.

Lo stato di disordine di un sistema cresce passando da solido a liquido a gas

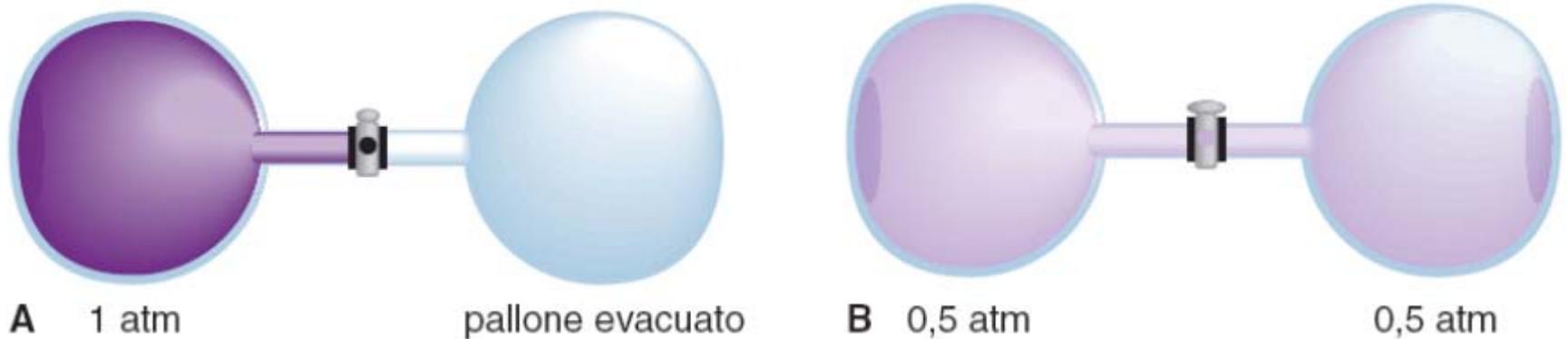
Anche la dissoluzione di un solido ionico in acqua aumenta il disordine del sistema

Da un punto di vista termodinamico il grado di ordine di un sistema può essere espresso dal numero di modi con cui le particelle possono disporsi. Maggiore è questo numero, più disordinato è il sistema

Molti esempi familiari ci indicano che i sistemi manifestano una tendenza naturale a diventare disordinati.

Il disordine è "spontaneo", mantenere l'ordine richiede lavoro.

Un esempio della tendenza al disordine di un sistema fisico è rappresentato dalla diffusione spontanea di un gas tra due palloni



Le particelle di gas tendono spontaneamente ad occupare tutto il volume a loro disposizione in modo da aumentare il numero di modi con cui si possono disporre

IMPORTANTE:

durante il processo diffusivo l'energia interna totale del sistema non cambia

Entropia, S

Il grado di disordine del sistema può essere descritto da un parametro termodinamico, l'entropia (simbolo S).

$$S = k \ln W$$

dove k è la costante di Boltzmann ($R/N_{AV} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) e W indica il numero di modi con cui il sistema può disporsi senza cambiare la propria energia interna.

L'unità di misura di S è J/K .

S è direttamente proporzionale al grado di disordine del sistema.

S è una funzione di stato per cui la sua variazione dipenderà soltanto dai valori iniziali e finali.

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

Un aumento del disordine determina un valore di $\Delta S > 0$.

Entropia e secondo principio della termodinamica

La tendenza spontanea di un processo è quella di aumentare il grado di disordine.

Ma anche in questo caso si conoscono sistemi che spontaneamente evolvono verso un minor disordine (per esempio la solidificazione di un liquido o la cristallizzazione di un solido).

Se però consideriamo l'insieme (sistema+ambiente) si osserva che tutte i processi spontanei determinano un aumento dell'entropia dell'Universo.

Questo è quanto enunciato nel secondo principio della termodinamica.

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

Entropia e terzo principio della termodinamica

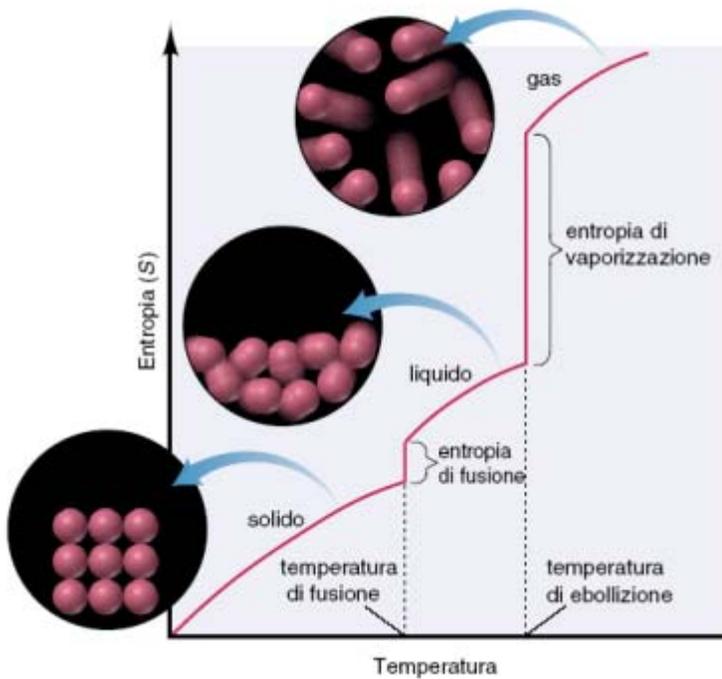
A differenza dell'entalpia, è possibile determinare l'entropia assoluta di una sostanza.

Infatti, il terzo principio della termodinamica stabilisce che **“un cristallo perfetto ha entropia uguale a zero ($S = 0$) alla temperatura dello zero assoluto”**

A 0 K, in un cristallo perfetto le particelle hanno un solo modo di disporsi ($W = 1$).

A temperature superiori l'entropia aumenta.

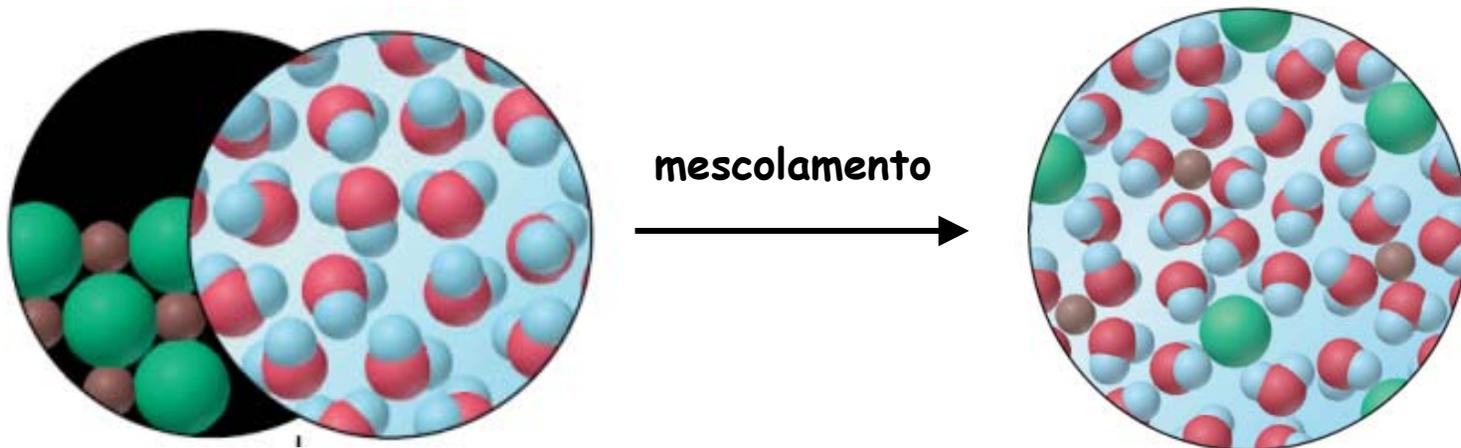
Anche l'entropia dipende dalla quantità di sostanza e di norma viene tabulata come **entropia molare standard** (S^0 in J/K mol misurata a 25 °C e 1 atm)

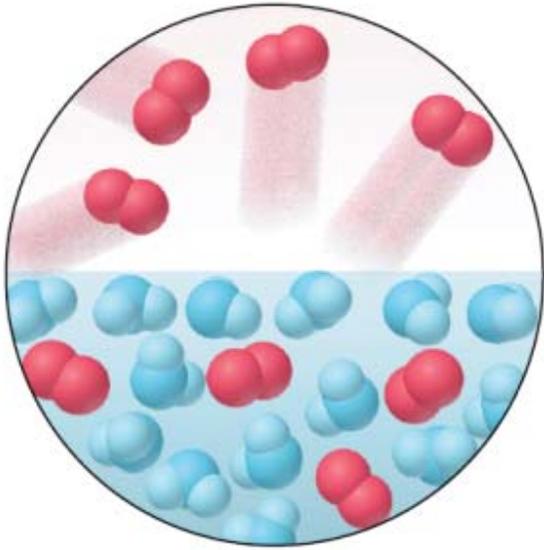


S aumenta all'aumentare di T a causa dell'aumento dell'energia cinetica.

S aumenta nelle transizioni di fase passando da solido a liquido a gas.

S di norma aumenta quando un solido si scioglie in un liquido solido a liquido a gas.





S diminuisce quando un gas si scioglie in un liquido o un solido.

In generale, le differenze tra i valori di entropia per sostanze nella stessa fase si basano sul raggio atomico e sulla complessità molecolare.

Per esempio S aumenta scendendo in un gruppo.

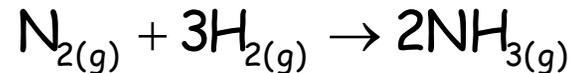
Per i composti S aumenta all'aumentare della complessità del sistema (cioè aumentando il numero di atomi)

Entropia standard di reazione

In analogia a quanto già discusso per l'entalpia standard di reazione, l'entropia standard di reazione in una trasformazione chimica può essere calcolata secondo la seguente relazione:

$$\Delta S_r^0 = \sum m \times S^0(\text{prodotti}) - \sum n \times S^0(\text{reagenti})$$

Esempio:



$$\Delta S_r^0 = [2 \times S_{\text{NH}_3}^0] - [S_{\text{N}_2}^0 + 3 \times S_{\text{H}_2}^0] = [2 \times 193] - [191.5 + 3 \times 130.6] = -197 \text{ J/K}$$

In molte reazioni spontanee il sistema diventa più ordinato. Per il secondo principio della termodinamica, alla diminuzione di entropia del sistema deve corrispondere un aumento (superiore al $\Delta S_{\text{sistema}}$) dell'entropia dell'ambiente.

Cosa succede all'ambiente in funzione del trasferimento di calore del sistema?

Trasformazione esotermica:

$$q_{\text{sistema}} < 0 \quad \text{per cui} \quad q_{\text{ambiente}} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

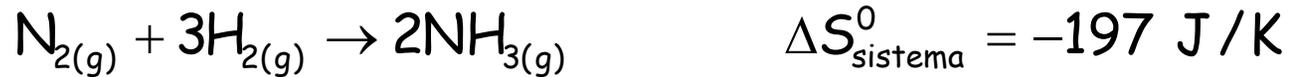
Trasformazione endotermica:

$$q_{\text{sistema}} > 0 \quad \text{per cui} \quad q_{\text{ambiente}} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{ambiente}} < 0$$

La variazione di entropia dell'ambiente è direttamente proporzionale alla variazione (opposta) del calore scambiato con il sistema ed inversamente proporzionale alla temperatura dell'ambiente prima del trasferimento di calore.

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = -\frac{q_{\text{sistema}}}{T} \quad \text{a pressione costante} \quad \Delta S_{\text{ambiente}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Riprendiamo l'esempio della sintesi dell'ammoniaca:



Per calcolare $\Delta S_{\text{ ambiente}}$ bisogna calcolare $\Delta H_{\text{ sistema}}$ cioè ΔH_r^0 .

$$\Delta H_r^0 = [2 \times \Delta H_f^0(\text{NH}_3)] - [3 \times \Delta H_f^0(\text{H}_2) + \Delta H_f^0(\text{N}_2)] = -91.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{ ambiente}}^0 = -\frac{\Delta H_r^0}{T} = -\frac{-91.8 \times 1000}{298.15} = 308 \text{ J/K}$$

Quindi:

$$\Delta S_{\text{ Universo}}^0 = \Delta S_{\text{ sistema}}^0 + \Delta S_{\text{ ambiente}}^0 = -197 + 308 = 111 \text{ J/K}$$



$$\Delta S_{\text{ Universo}}^0 > 0$$

Una reazione avviene spontaneamente quando l'entropia dell'Universo aumenta indipendentemente dalla variazione di entalpia del sistema.

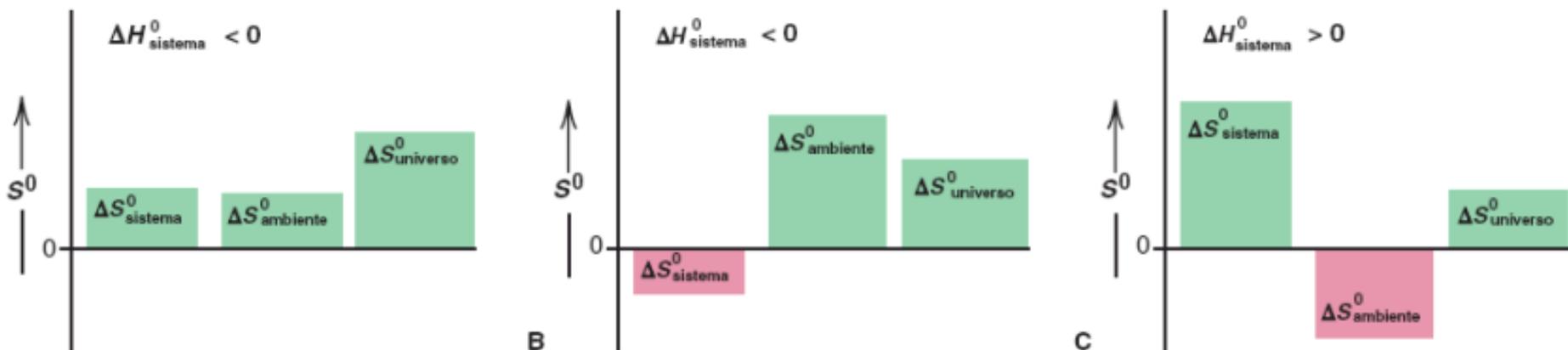
- se una reazione è esotermica ($\Delta H_{\text{sistema}} < 0$), il calore ceduto va ad aumentare l'entropia dell'ambiente ($\Delta S_{\text{ambiente}} > 0$).

Se anche il sistema aumenta la sua entropia, $\Delta S_{\text{Universo}}$ sarà sicuramente > 0

Se il sistema diventa più ordinato, la condizione $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$ richiede che l'ambiente si debba "disordinare" di più.

- se una reazione è endotermica ($\Delta H_{\text{sistema}} > 0$), il calore assorbito va a diminuire l'entropia dell'ambiente ($\Delta S_{\text{ambiente}} < 0$).

L'unica possibilità che la reazione sia spontanea prevede un grande aumento del disordine del sistema ($\Delta S_{\text{sistema}} \gg 0$).



Energia libera di Gibbs (G)

Può essere conveniente stabilire la spontaneità di una reazione solo studiando le proprietà termodinamiche del sistema.

Questo può essere fatto definendo una nuova variabile termodinamica, **l'energia libera** (simbolo **G**):

$$G = H - TS$$

a T e P costanti:

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

Si può dimostrare che $\Delta G_{\text{sistema}} = -T\Delta S_{\text{Universo}}$ quindi:

$$\Delta G_{\text{sistema}} < 0 \quad \rightarrow \quad \text{reazione spontanea}$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} > 0 \quad \rightarrow \quad \text{reazione non spontanea}$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} = 0 \quad \rightarrow \quad \text{reazione all'equilibrio}$$

Anche l'energia libera è una funzione di stato.

L'energia libera standard si riferisce all'entalpia e all'entropia standard del sistema.

$$\Delta G_{\text{sistema}}^0 = \Delta H_{\text{sistema}}^0 - T\Delta S_{\text{sistema}}^0$$

L'energia libera standard di una reazione si può calcolare dai valori di ΔH_r^0 e ΔS_r^0 (equazione sopra) oppure dai valori di **energia libera standard di formazione**:

$$\Delta G_r^0 = \sum m \times \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum n \times \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$

Come per l'entalpia, anche il valore di ΔG_f^0 per gli elementi nel loro stato standard è uguale a zero.

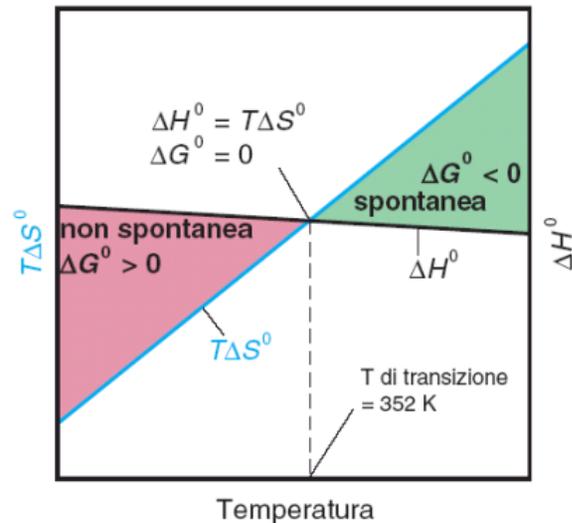
Spontaneità di una reazione: effetto della temperatura

ΔH^0	ΔS^0	$-T\Delta S^0$	ΔG^0	Descrizione
-	+	-	-	spontanea a tutte le T
+	-	+	+	non spontanea a tutte le T
+	+	-	+ o -	spontanea a T più alte; non spontanea a T più basse
-	-	+	+ o -	spontanea a T più basse; non spontanea a T più alte

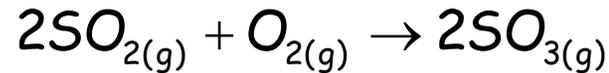
Quando ΔH^0 e ΔS^0 hanno lo stesso segno esiste una temperatura al di sopra (se il segno è positivo) o al di sotto (se il segno è negativo) della quale il processo diventa spontaneo.

Tale temperatura corrisponde al momento in cui ΔG^0 cambia di segno:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$



Calcolo di ΔG_r^0 , e della temperatura a cui una reazione diventa spontanea



$$\Delta H_r^0 = [2 \times \Delta H_f^0(SO_3)] - [2 \times \Delta H_f^0(SO_2) + \Delta H_f^0(O_2)] = -198.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^0 = [2 \times S_{SO_3}^0] - [2 \times S_{SO_2}^0 + S_{O_2}^0] = -187.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -198.4 - [298.15 \times -\frac{187.9}{1000}] = -146.1 \text{ kJ}$$

La reazione è spontanea a 25°C, ma sicuramente a temperature elevate lo sarà di meno...a quale temperatura la reazione non è più spontanea?

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-198.4}{\frac{-187.9}{1000}} = 1055.9 \text{ K} = 782.7 \text{ °C}$$

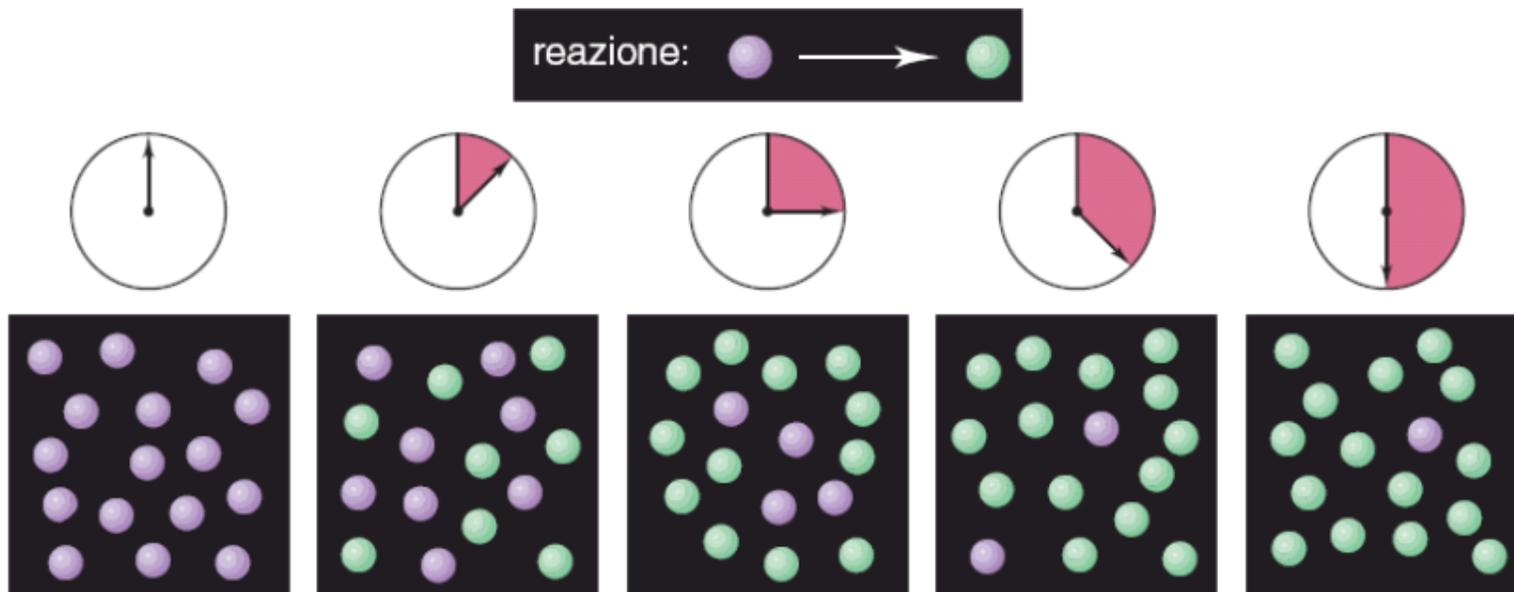
Cinetica chimica

Lo studio termodinamico di una reazione ci permette di prevedere la spontaneità della trasformazione chimica.

La possibilità di riuscire effettivamente a svolgere la reazione in laboratorio dipende però anche dalla velocità con cui la reazione avviene.

La velocità della reazione non è legata agli aspetti termodinamici ed è di interesse di una branca della chimica che va sotto il nome di **cinetica chimica**.

La velocità di una reazione indica quanto rapidamente i reagenti si trasformano nei prodotti. Si tratta quindi di valutare cambiamenti di concentrazione nel tempo.



Fattori che influenzano la velocità di reazione

- Concentrazione dei reagenti.

Qualunque reazione chimica avviene attraverso un contatto tra le molecole dei reagenti. Un aumento della concentrazione aumenta gli urti.

velocità di reazione \propto frequenza degli urti \propto concentrazione

- Stato fisico dei reagenti.

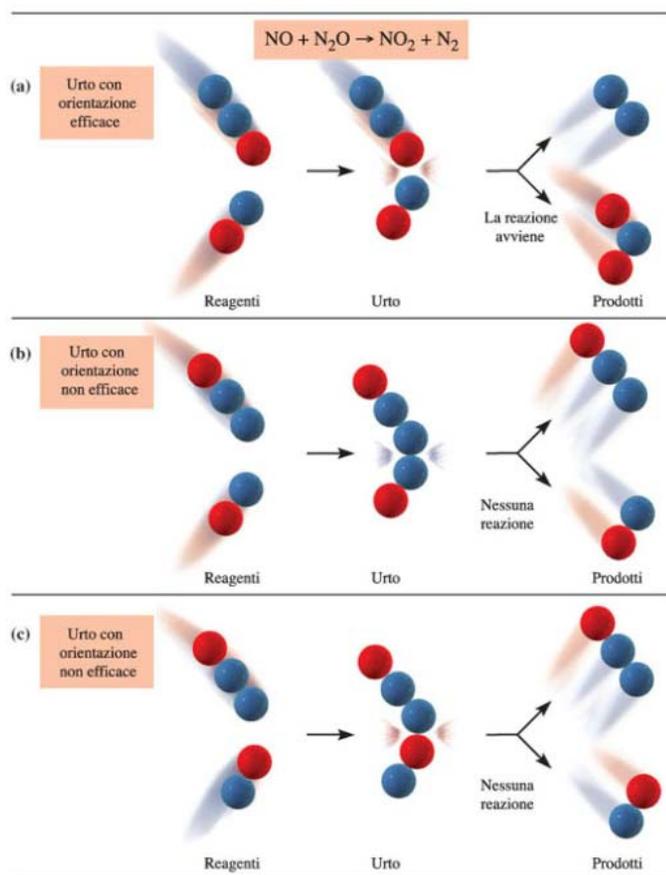
Per potersi urtare le particelle devono miscelarsi. Se i reagenti si trovano nella stessa fase gli urti sono più probabili. Se le fasi sono diverse, per esempio un solido in un liquido, la velocità di reazione è funzione dell'area superficiale del solido.



- Temperatura di reazione.

Non tutti gli urti tra i reagenti sono efficaci, ma solo quelli che hanno l'energia sufficiente per innescarla. Aumentando la temperatura non solo si aumenta il numero di urti, ma si aumenta anche la loro energia

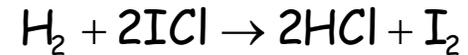
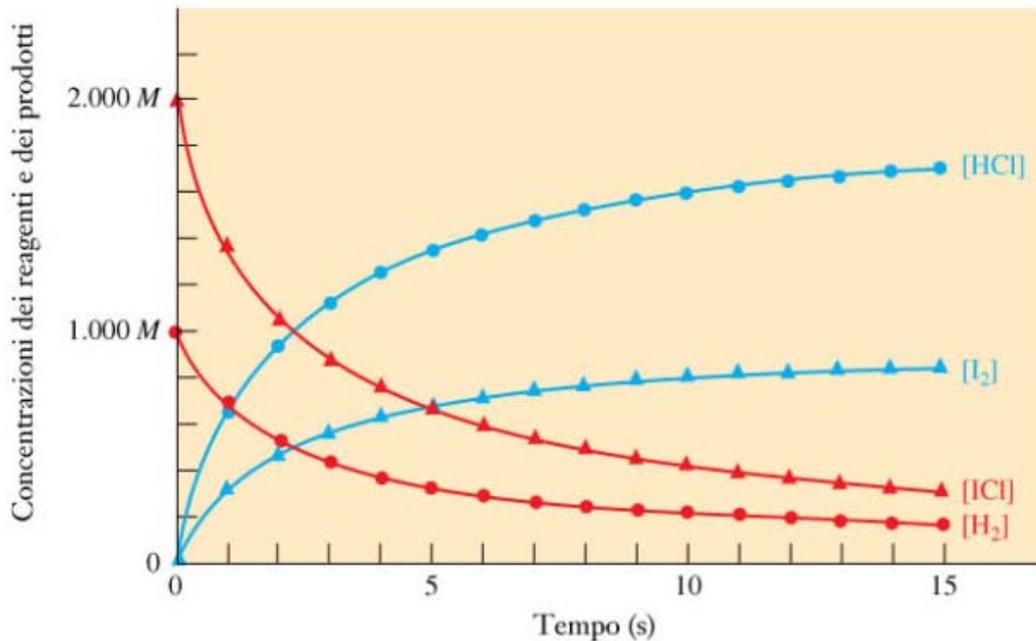
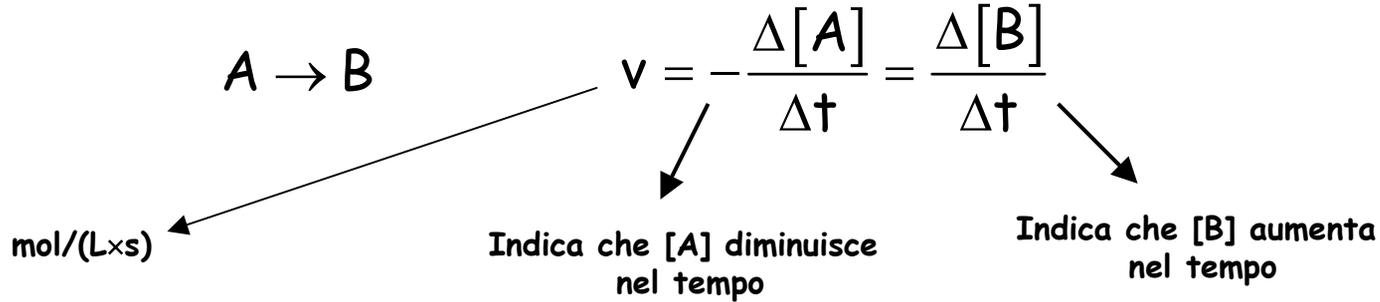
velocità di reazione \propto energia degli urti \propto temperatura



Affinchè un urto sia efficace bisogna anche considerare il modo con cui l'urto avviene

Velocità di reazione

La velocità di una reazione chimica viene definita quantitativamente come la variazione della concentrazione delle specie coinvolte nella reazione in funzione del tempo:

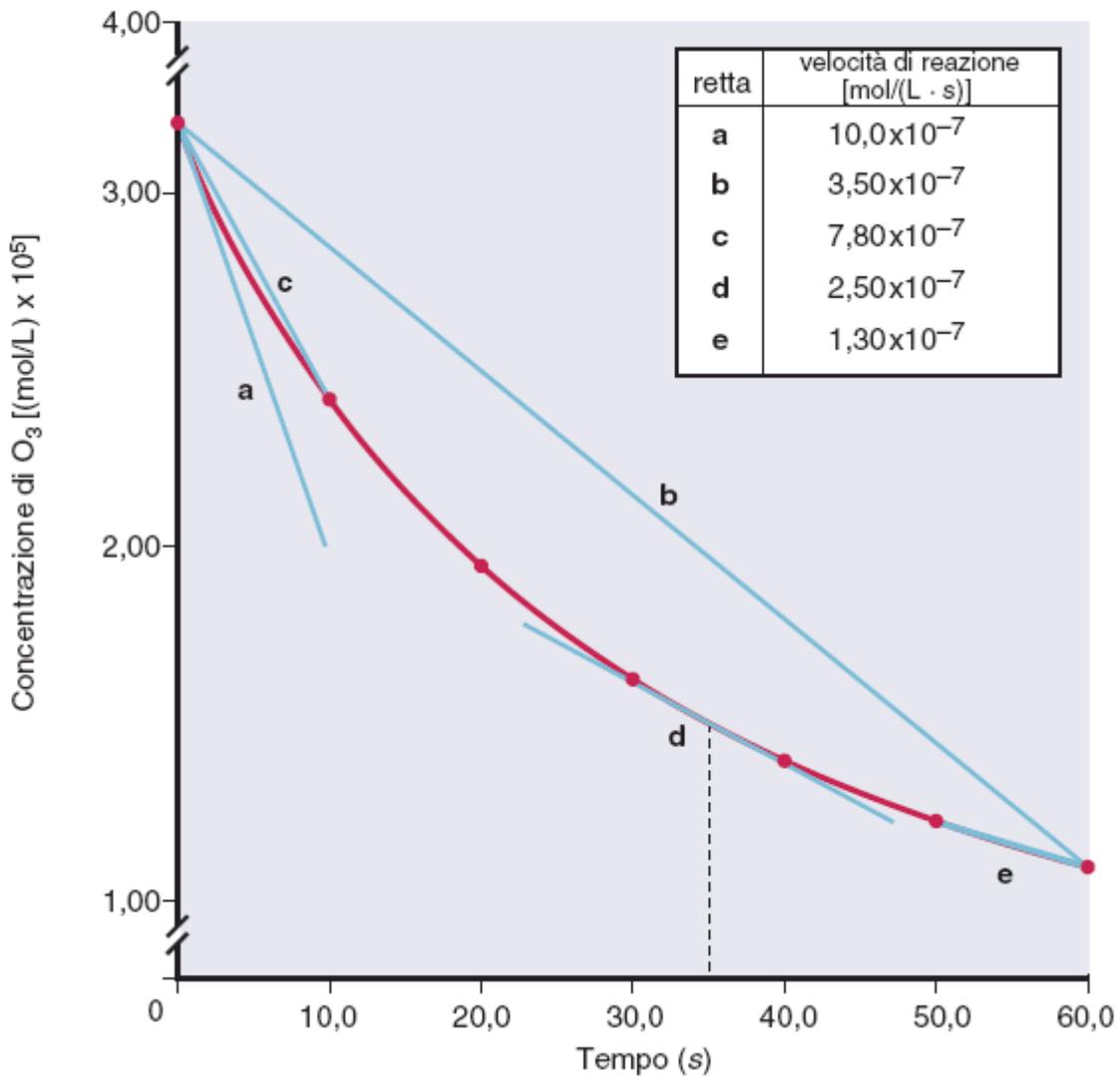
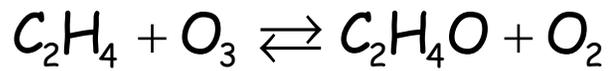


La velocità di una reazione varia (e in particolare diminuisce) mano a mano che la reazione procede.

In una reazione possono perciò essere definite due tipologie di velocità: una **velocità media** (variazione della concentrazione in un dato intervallo di tempo) e una **velocità istantanea** (calcolata in un dato istante, cioè in un intervallo di tempo infinitesimo). Inoltre, per le reazioni di equilibrio, la velocità di reazione è influenzata anche dalla trasformazione inversa prodotti \rightarrow reagenti.

Per questi motivi, risulta più conveniente esprimere la velocità di reazione come velocità istantanea al tempo zero, cioè nel momento in cui i reagenti vengono messi a contatto.

Questa velocità viene detta **velocità iniziale**.



a) velocità iniziale

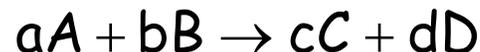
b) velocità media nella prima ora

c) velocità media nei primi 10'

d) velocità istantanea a 35'

e) velocità media tra 40' e 50'

Data una reazione generica:

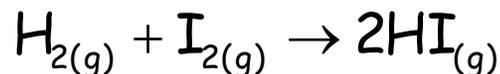


La velocità di reazione è definita come:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Ciò sta a significare che la velocità di reazione dipende da quale composto della reazione viene monitorato.

Nella reazione:



$$v = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

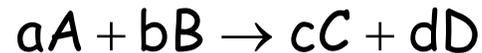
La velocità con cui H_2 e I_2 diminuiscono è la stessa, mentre la velocità con cui cresce HI è doppia perché per ogni mole di H_2 e I_2 che si consumano se ne formano due di HI

La legge cinetica di reazione

E' l'equazione che correla la velocità di reazione in funzione delle concentrazioni dei reagenti, dei prodotti e della temperatura.

La legge cinetica aiuta anche ad ipotizzare il meccanismo molecolare della reazione.

Per una reazione generica:



la legge cinetica ha la seguente forma:

$$v = k \times [A]^m \times [B]^n$$

nella quale la costante di proporzionalità **k** è la **costante di velocità** che caratterizza la reazione (non varia al procedere della reazione) e che esprime anche la dipendenza della velocità della reazione dalla temperatura.

m e **n** sono gli **ordini di reazione** e indicano come la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti.

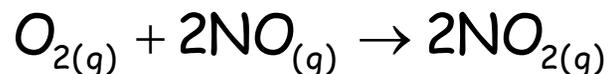
m e **n** non devono necessariamente corrispondere ai coefficienti stechiometrici di reazione.

I fattori che caratterizzano la legge cinetica, cioè k e gli ordini di reazione, possono solo essere determinate per via sperimentale e non possono essere dedotte a priori.

La strategia è:

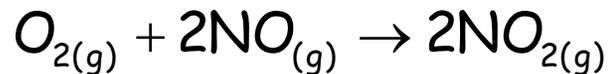
- 1) Determinare la velocità iniziale della reazione eseguendo esperimenti variando le concentrazioni iniziali dei reagenti (determinare l'ordine di reazione)**
- 2) Usare i valori ottenuti per calcolare la costante di velocità.**

Esempio:



$$v = k \times [\text{O}_2]^m \times [\text{NO}]^n$$

Per determinare gli ordini di reazione si eseguono una serie di esperimenti, ciascuno dei quali inizia con una diversa combinazione di concentrazioni dei reagenti. Da ogni esperimento è possibile calcolare una velocità iniziale di reazione.



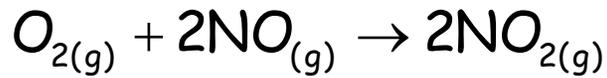
Esperimento	Concentrazioni iniziali dei reagenti (mol/L)		Velocità iniziale (mol/L·s)
	O ₂	NO	
1	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,21 \times 10^{-3}$
2	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-3}$
3	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$12,8 \times 10^{-3}$
4	$3,30 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-3}$
5	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$28,8 \times 10^{-3}$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \times [\text{O}_2]_2^m \times [\text{NO}]_2^n}{k \times [\text{O}_2]_1^m \times [\text{NO}]_1^n} = \frac{[\text{O}_2]_2^m}{[\text{O}_2]_1^m} = \left(\frac{[\text{O}_2]_2}{[\text{O}_2]_1} \right)^m$$

$$\frac{6.4 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} = \left(\frac{2.2 \times 10^{-2}}{1.1 \times 10^{-2}} \right)^m \quad 1.99 = (2)^m \quad m = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \times [\text{O}_2]_3^m \times [\text{NO}]_3^n}{k \times [\text{O}_2]_1^m \times [\text{NO}]_1^n} = \left(\frac{[\text{NO}]_3}{[\text{NO}]_1} \right)^n$$

$$\frac{12.8 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} = \left(\frac{2.6 \times 10^{-2}}{1.3 \times 10^{-2}} \right)^n \quad 3.99 = (2)^n \quad n = 2$$



$$v = k \times [\text{O}_2] \times [\text{NO}]^2$$

La reazione è quindi del prim'ordine rispetto a O_2 e del second'ordine rispetto a NO ; l'ordine complessivo di reazione è 3.

Una volta che l'ordine di reazione è noto, il valore di k si può determinare facilmente da ogni singolo esperimento.

$$k = \frac{v_1}{[\text{O}_2]_1 \times [\text{NO}]_1^2} = \frac{3.21 \times 10^{-3}}{1.1 \times 10^{-2} \times (1.3 \times 10^{-2})^2} = 1.73 \times 10^3 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \times \text{s})$$

Ordine di reazione complessivo	Unità di misura di k (t in secondi)
0	mol/L·s (ossia mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	1/s (ossia s ⁻¹)
2	L/mol·s (ossia L mol ⁻¹ s ⁻¹)
3	L ² /mol ² ·s (ossia L ² mol ⁻² s ⁻¹)

L'unità di misura di k dipende dall'ordine di reazione:

formula generale:

$$\text{unità di } k = \frac{\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^{\text{ordine}-1}}{\text{unità di } t}$$

Leggi cinetiche di reazione integrate

Permettono di calcolare la concentrazione delle specie coinvolte nella reazione a un dato tempo dall'inizio della stessa, oppure si può calcolare il tempo necessario per consumare una certa quantità di reagente.

Le leggi integrate dipendono dall'ordine della reazione.

- Reazioni del prim'ordine:

$$\begin{array}{l} v = k \times [A] \\ v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \nearrow \end{array} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \times [A] \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t k \times dt$$
$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \longleftarrow \end{array} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \times t \quad \longleftarrow \ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \times t$$

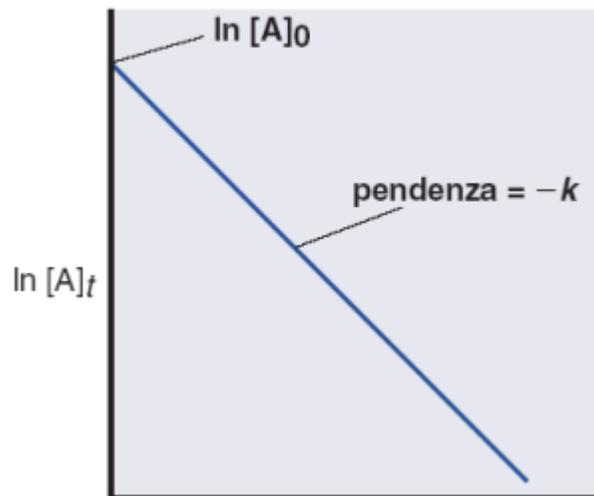
- Reazioni del second'ordine:

$$\begin{array}{l} v = k \times [A]^2 \\ v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \end{array} \rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \times [A]^2 \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^t k \times dt$$
$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \times t \quad \leftarrow \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k \times t$$

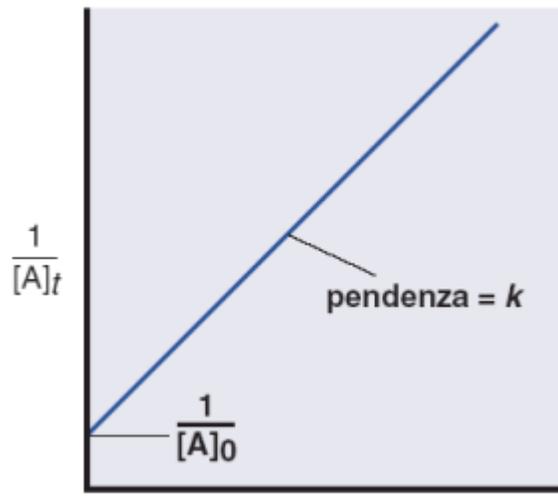
- Reazioni di ordine zero:

$$\begin{array}{l} v = k \\ v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \end{array} \rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} -d[A] = \int_{t=0}^t k \times dt \rightarrow [A]_t - [A]_0 = -k \times t$$
$$[A]_t = [A]_0 - k \times t$$

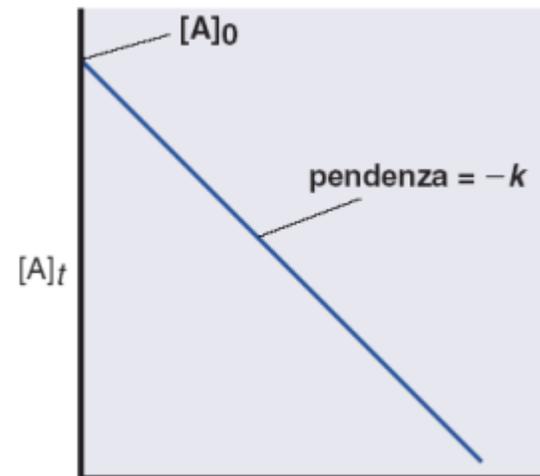
Lo studio della dipendenza dal tempo della concentrazione di un reagente permette di identificare l'ordine di reazione:



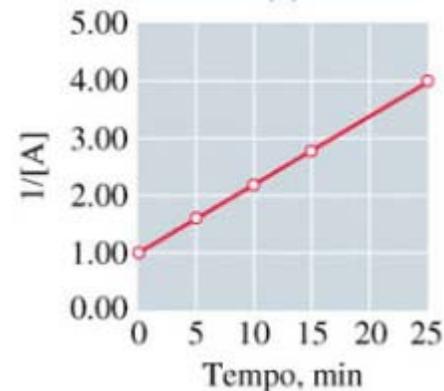
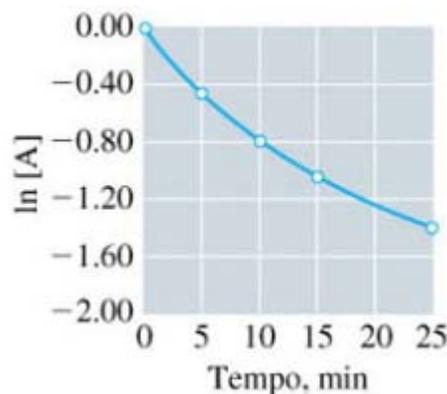
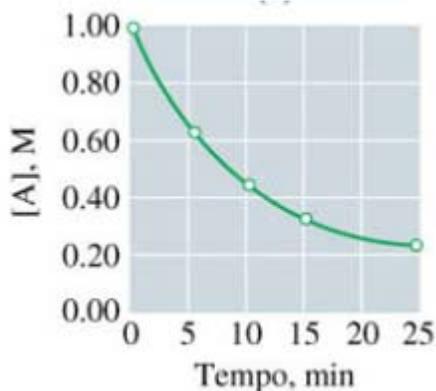
A Primo ordine Tempo



B Secondo ordine Tempo



C Ordine zero Tempo



2° ordine

Tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$)

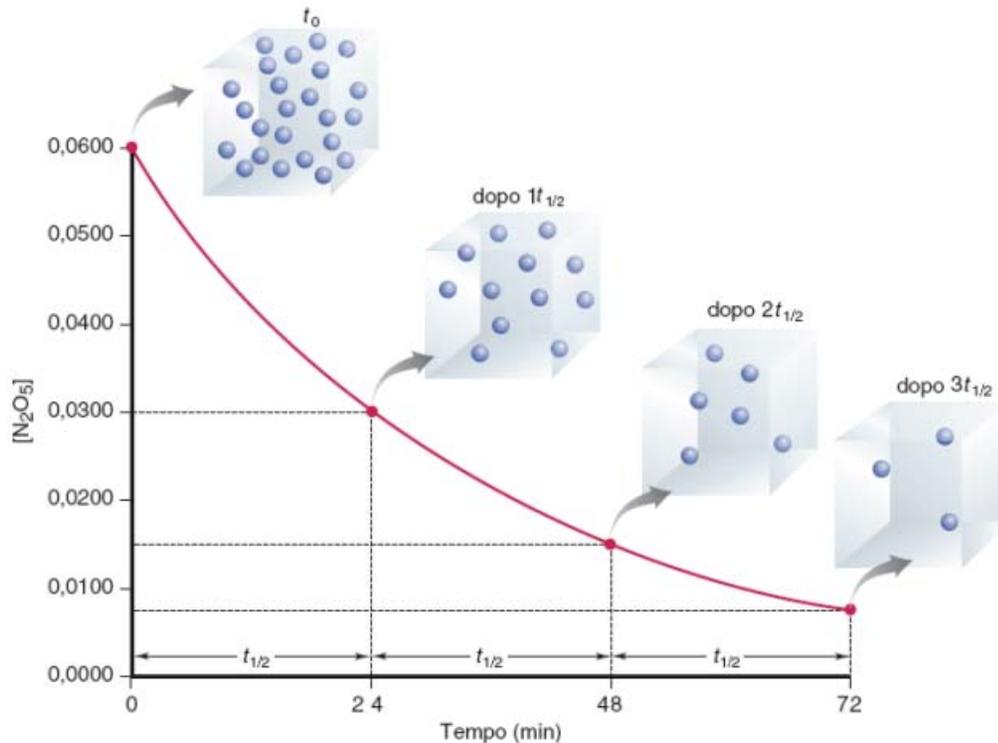
Il tempo di dimezzamento indica il tempo necessario per dimezzare la concentrazione iniziale di un reagente.

E' un parametro molto utilizzato in pratica per confrontare le velocità delle reazioni.

In particolare, nelle reazioni del prim'ordine, $t_{1/2}$ non dipende dalla concentrazione del reagente, ma solo dal valore di k :

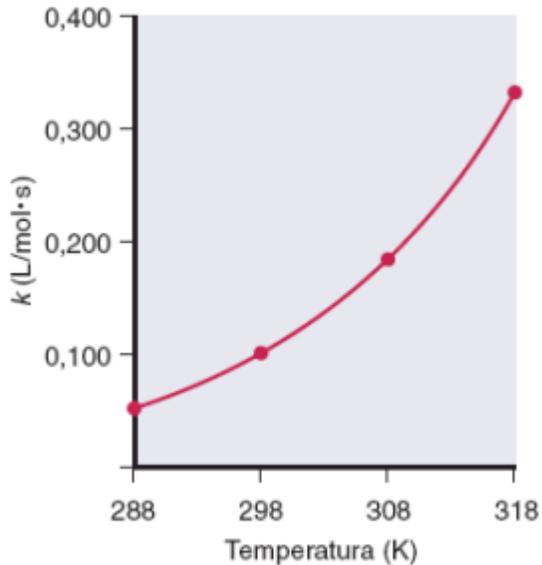
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \times t \quad \text{quando } t = t_{1/2} \quad [A]_t = \frac{1}{2} [A]_0 \longrightarrow \ln 2 = k \times t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$



$t_{1/2}$ per le reazioni di altro ordine ha lo stesso significato, ma dipende dalla concentrazione di reagente.

Velocità di reazione e temperatura



La velocità di reazione, attraverso il valore di k , dipende fortemente dalla temperatura.

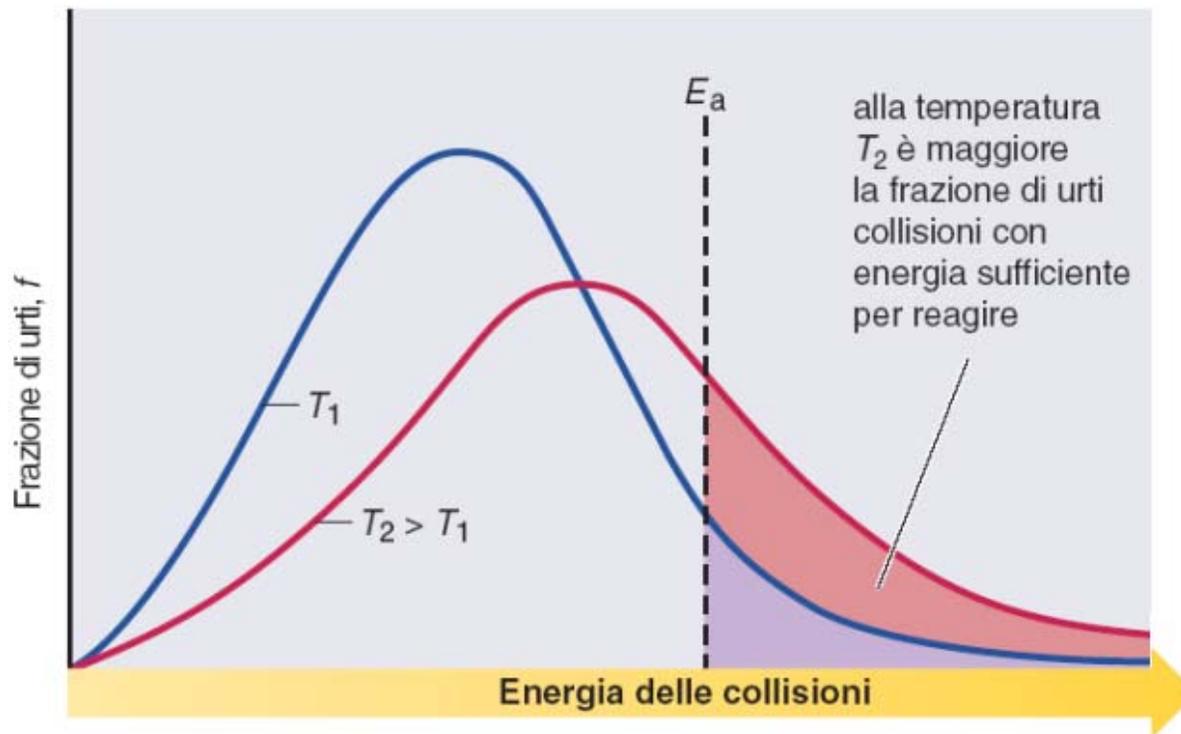
L'aumento esponenziale è descritto dall'equazione di Arrhenius:

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

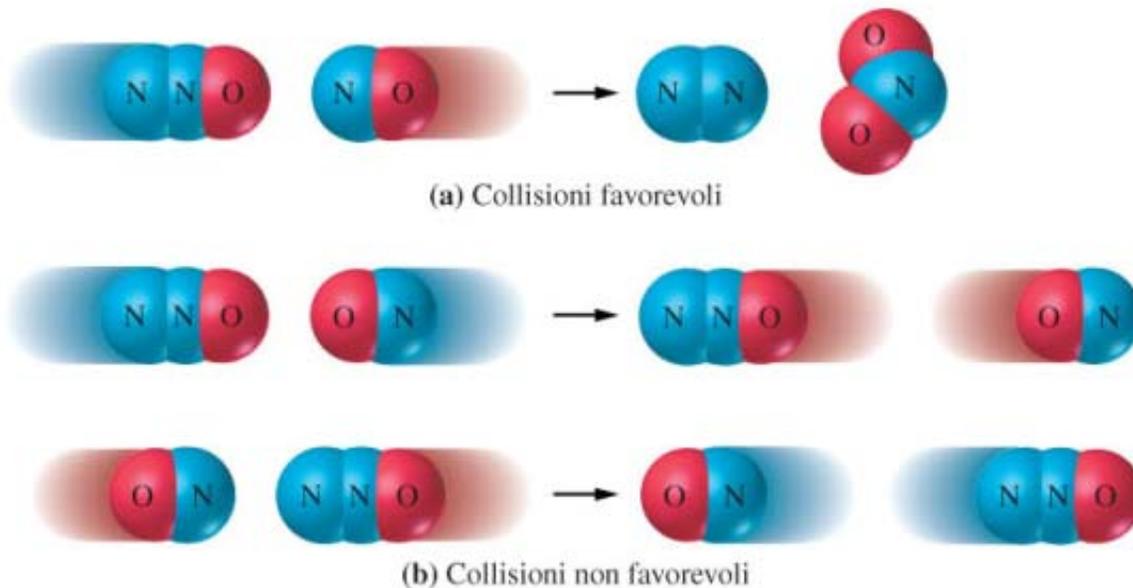
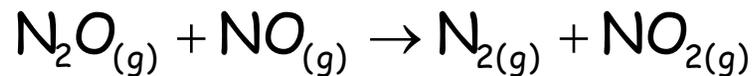
Il valore di A dipende dal numero di urti efficaci tra le molecole reagenti, mentre E_a è l'energia di attivazione della reazione, cioè l'energia minima necessaria affinché la reazione avvenga.

La velocità di reazione si basa sulla teoria delle collisioni.

- i reagenti reagiscono tra di loro urtandosi. Per questo la velocità dipende dal numero (cioè dalla concentrazione) delle particelle reagenti.
- affinché la reazione avvenga gli urti devono avere l'energia sufficiente (superiore a E_a) per permettere la rottura dei legami dei reagenti. Un aumento della temperatura aumenta non solo il numero di urti, ma anche la loro energia.



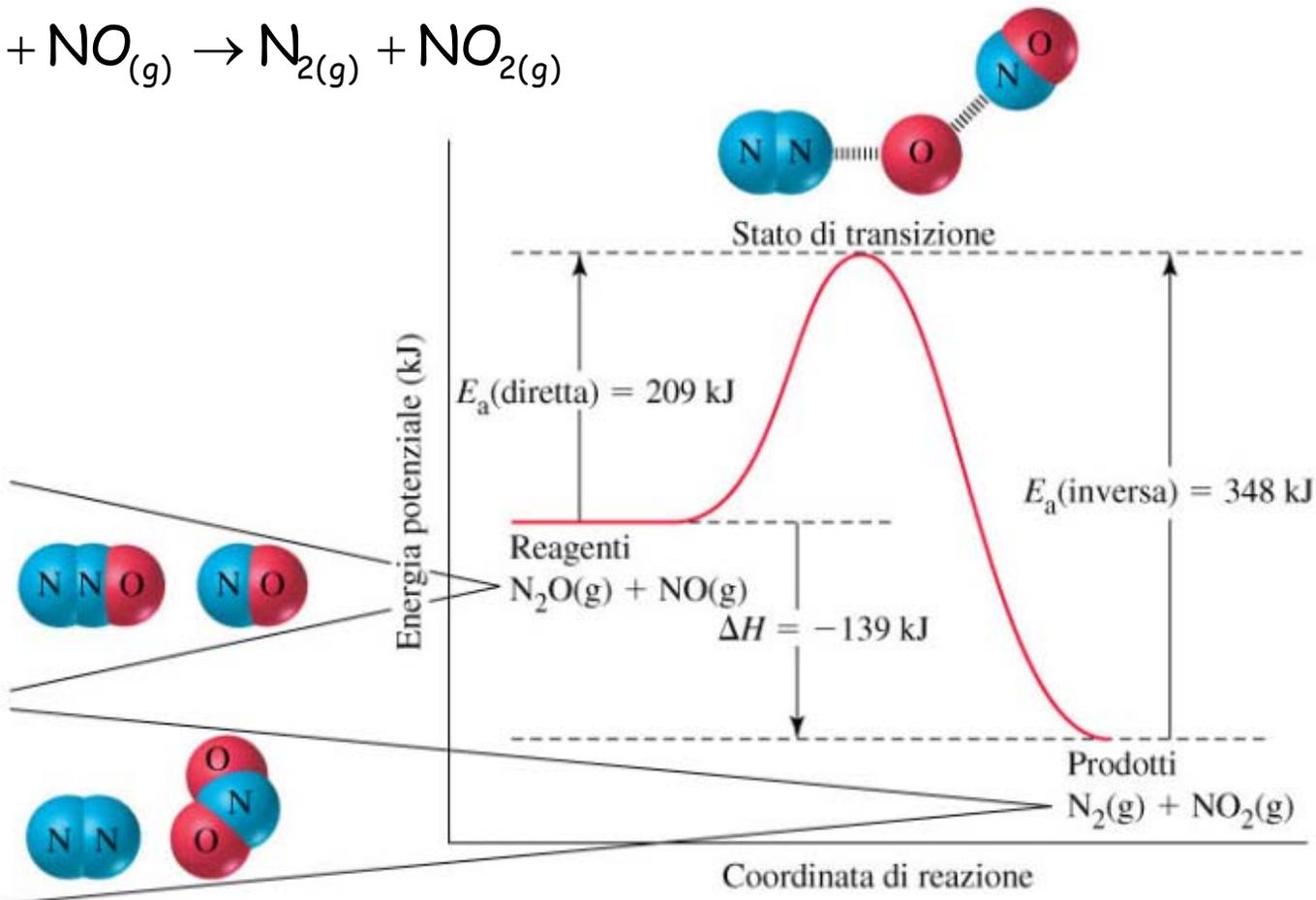
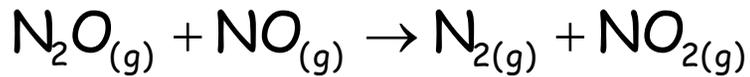
L'efficacia dell'urto è anche legata all'orientazione con cui le molecole si urtano.



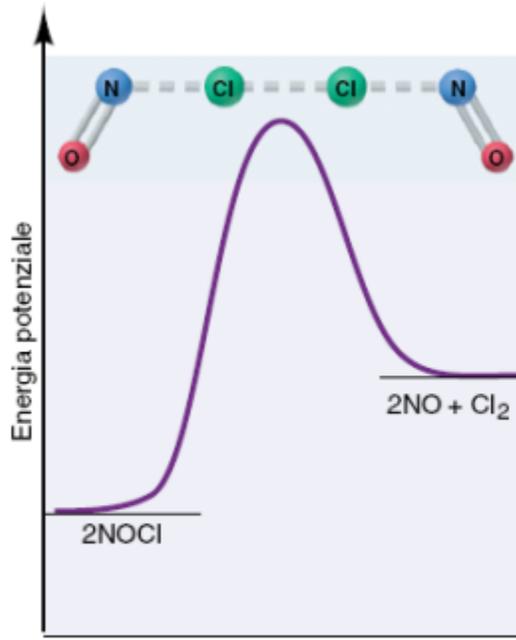
Il prodotto tra il numero di urti nell'unità di tempo e la probabilità che l'orientazione sia corretta corrisponde al fattore A nell'equazione di Arrhenius.

Teoria dello stato di transizione

La formazione dei prodotti di reazione a seguito di un urto efficace coinvolge la formazione di un cosiddetto stato di transizione (o stato attivato) che rappresenta una sorta di struttura di passaggio tra quelle dei reagenti e quelle dei prodotti.

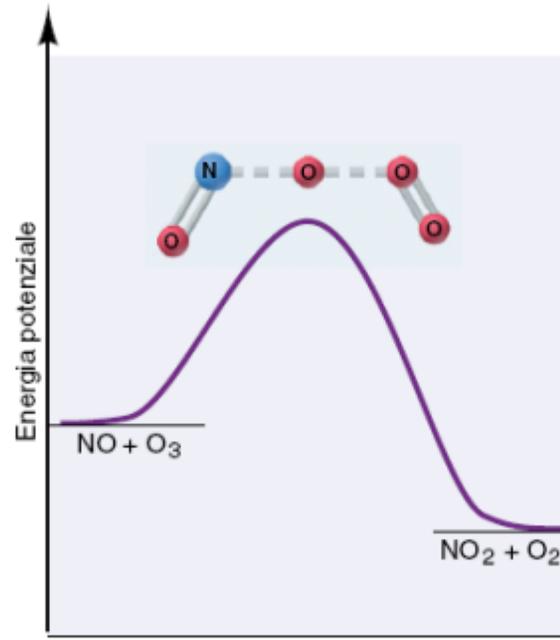


Diagrammi energetici di reazione



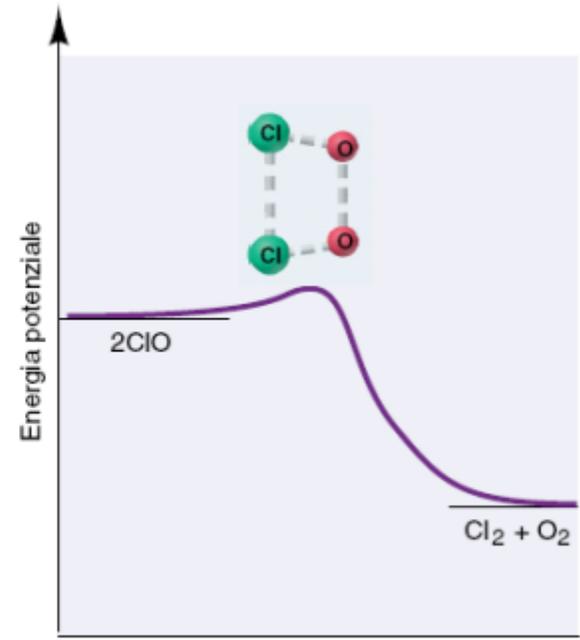
A Avanzamento della reazione

endotermica



B Avanzamento della reazione

esotermica



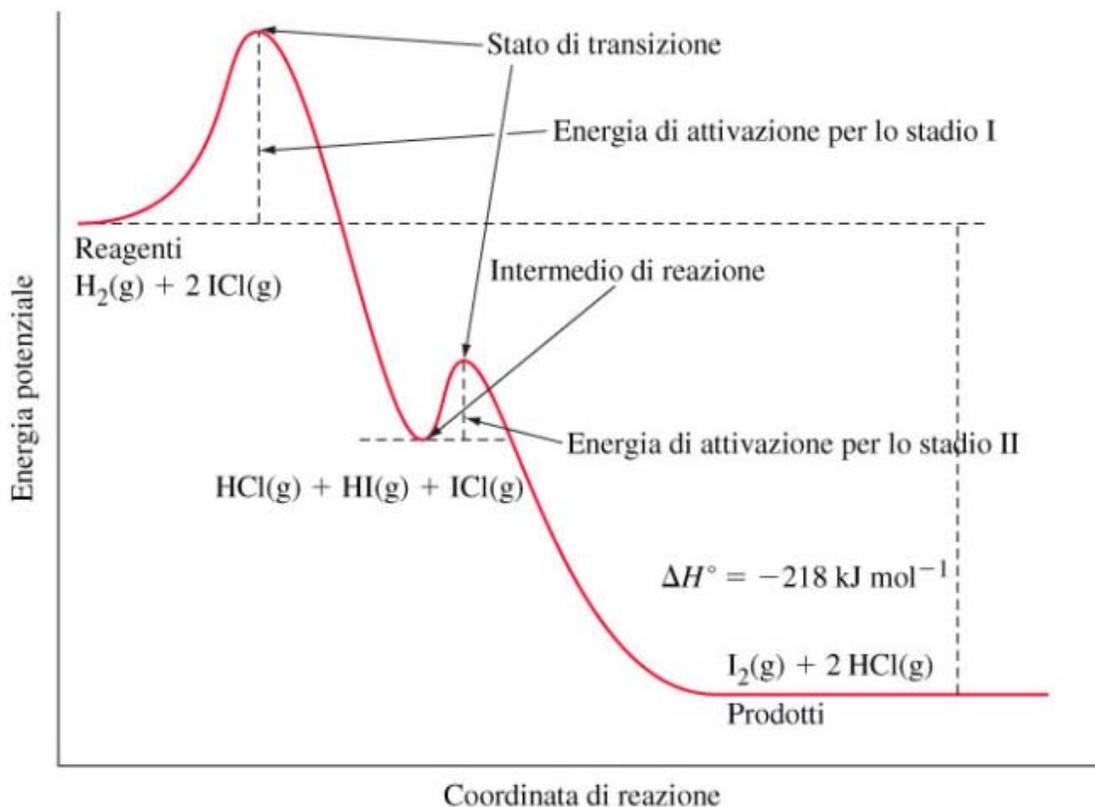
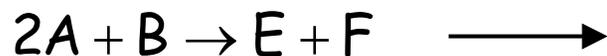
C Avanzamento della reazione

esotermica

Meccanismi di reazione

Il meccanismo di reazione è la sequenza degli stadi di reazione che dai reagenti portano ai prodotti.

Esempio generico:



In questo esempio, le molecole C e D rappresentano gli **intermedi di reazione** la cui formazione è fondamentale. Gli intermedi non compaiono nella reazione finale bilanciata. Sono di solito instabili, ma molto meno degli stati attivati (che si formano per ogni singolo stadio).

Qualunque sia il meccanismo di reazione che si ipotizza, deve soddisfare la legge cinetica sperimentale.

Ogni stadio elementare è caratterizzato da una sua velocità di reazione e da una sua legge cinetica.

Gli stadi elementari devono soddisfare i seguenti criteri:

- 1) La somma degli stadi elementari deve dare l'equazione complessiva
- 2) Gli stadi elementari devono essere fisicamente ragionevoli, cioè di norma possono essere unimolecolari (una sola particella reagente) o bimolecolari (2 particelle reagenti). L'ordine complessivo di reazione di uno stadio elementare corrisponde alla molecolarità dello stadio.
- 3) Il meccanismo proposto deve essere confermato dalla legge cinetica complessiva che non contiene gli intermedi di reazione.

Se una reazione avviene attraverso più stadi elementari con diverse velocità, la velocità della reazione complessiva dipenderà dalla velocità dello stadio più lento.

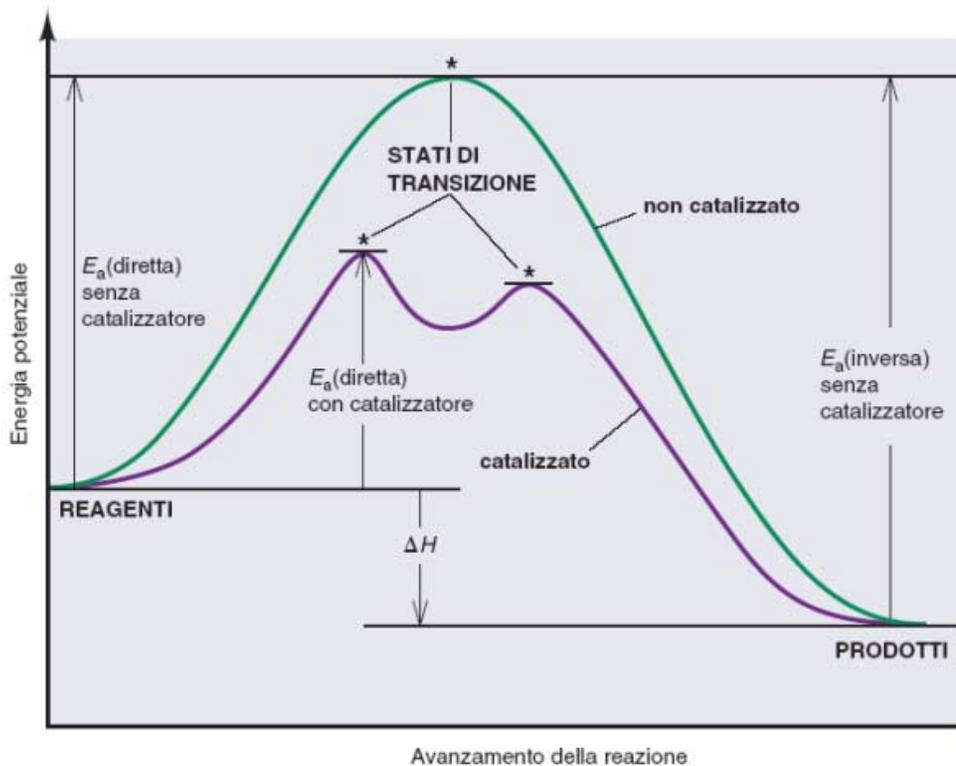
Catalisi chimica

È un processo che consente di aumentare la velocità di reazione.

Ha un'importanza fondamentale sia nei processi biochimici (enzimi) che in quelli industriali.

Un **catalizzatore** è una sostanza capace di accelerare la reazione senza essere consumato durante la trasformazione chimica (le quantità necessarie sono spesso minime).

I catalizzatori di norma agiscono diminuendo il valore di E_a (aumento di k e v).

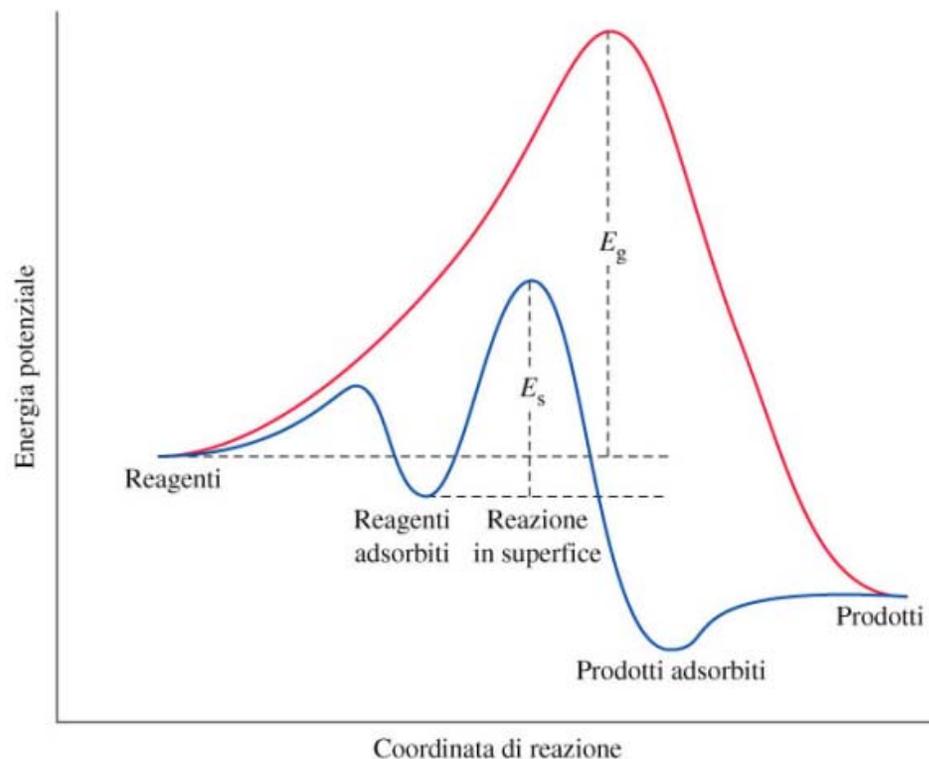
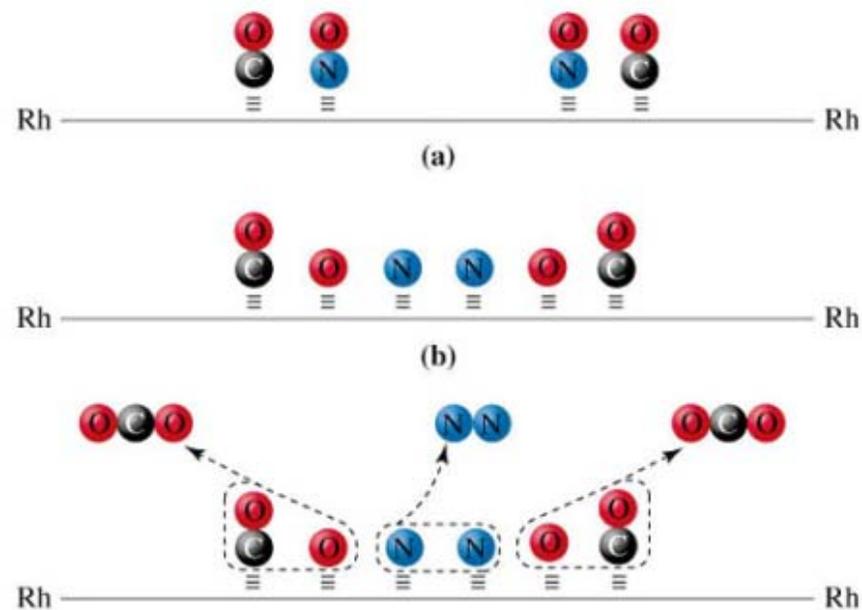
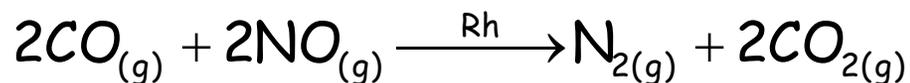


IMPORTANTE: i catalizzatori accelerano sia il processo diretto che quello inverso, senza modificare la resa della reazione

I catalizzatori vengono suddivisi in:

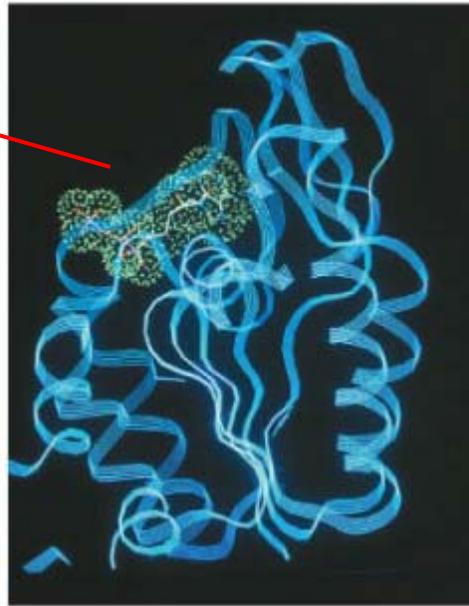
- omogenei, quando sono disciolti nella stessa fase della miscela di reazione.
- eterogenei, quando si trovano in un fase diversa

Esempio:

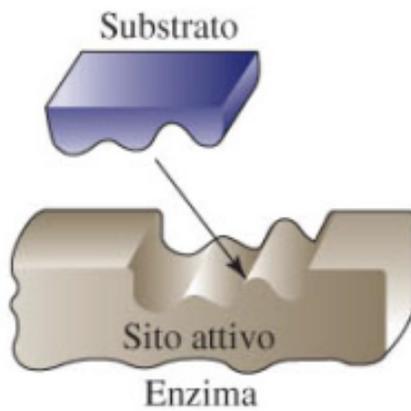


Catalizzatori biologici: gli enzimi

ATP



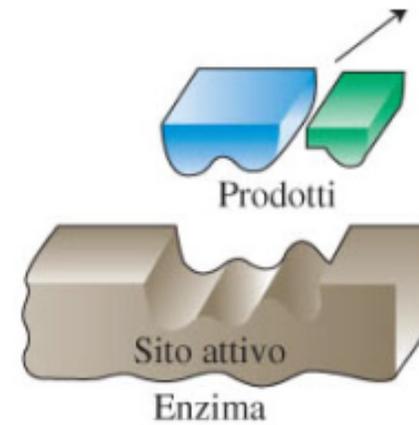
Fosfoglicerato chinasi



(a)



(b)

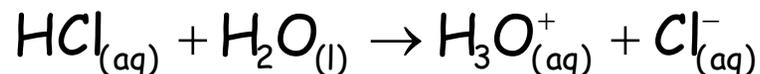


(c)

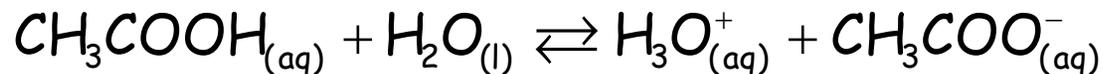
Equilibrio chimico

L'analisi cinetica di una reazione permette di valutare la velocità della trasformazione chimica, ma non consente di prevedere l'entità con cui il processo avviene.

Esistono reazioni rapidissime che però evolvono pochissimo nei prodotti:



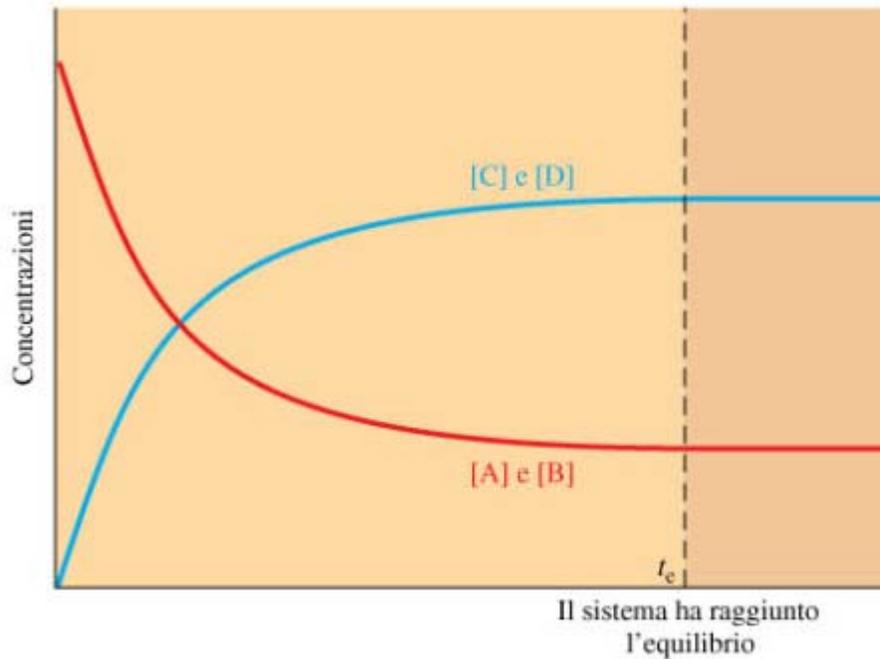
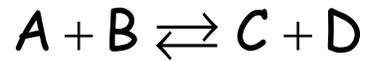
Alla fine della reazione il 100% dell'acido cloridrico si è consumato



Alla fine della reazione solo una piccola percentuale (< 5%) di acido acetico si consuma

Lo stato di equilibrio chimico è una condizione dinamica in cui la concentrazione di tutte le specie presenti rimane invariata nel tempo fino a quando il sistema viene perturbato.

Caratteristica peculiare di una reazione di equilibrio è che nessuno dei reagenti si consuma completamente.

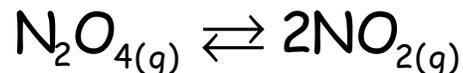


In questa reazione generica i prodotti sono favoriti rispetto ai reagenti.

Quando si raggiunge lo stato di equilibrio, la velocità della reazione diretta corrisponde a quella della reazione inversa.

Costante di equilibrio di una reazione

Esempio:



$$v_{\text{diretta}} = k_{\text{diretta}} [\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$v_{\text{inversa}} = k_{\text{inversa}} [\text{NO}_2]^2$$

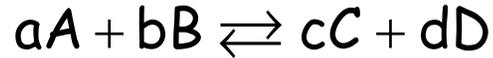
All'equilibrio:

$$v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}} = k_{\text{diretta}} [\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} = k_{\text{inversa}} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2$$

La costante di equilibrio, K_{eq} , esprime il rapporto tra le costanti di velocità dei due processi:

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}$$

Data una reazione generica:



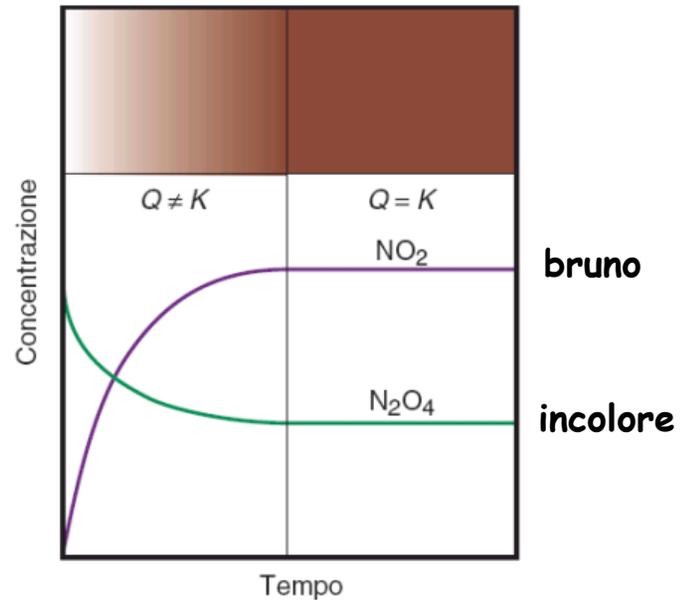
La K_{eq} si esprime come:

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

Legge dell' azione di massa

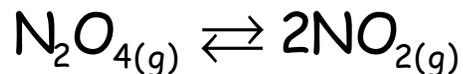
E' importante sottolineare che le concentrazioni che compaiono nell'espressione della K_{eq} sono quelle di equilibrio.

In qualunque stato di non equilibrio del sistema la stessa espressione definisce il quoziente di reazione, Q .



Per una data reazione ad una data temperatura, esiste un singolo valore di K_{eq} e infiniti valori di Q . A seconda se Q è maggiore o minore di K_{eq} la reazione raggiungerà l'equilibrio consumando i reagenti o consumando i prodotti.

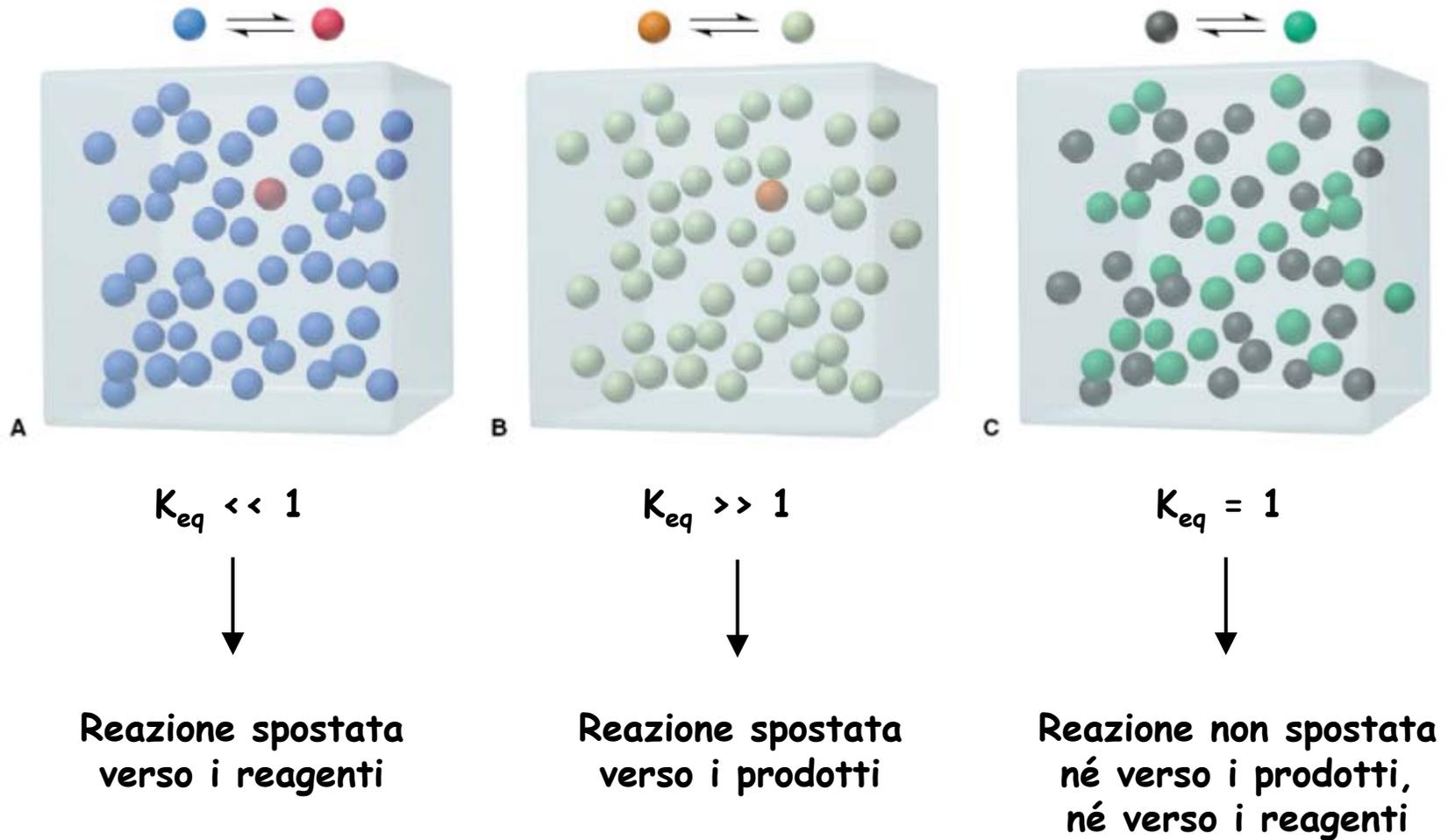
Il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti una volta raggiunto l'equilibrio non dipende dalle condizioni iniziali di reazione:



Esperimento	Concentrazioni iniziali		Rapporto (Q)	Concentrazioni di equilibrio		Rapporto (K)
	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[NO ₂] ² /[N ₂ O ₄]	[N ₂ O ₄] _{eq}	[NO ₂] _{eq}	[NO ₂] _{eq} ² /[N ₂ O ₄] _{eq}
1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0491	0,1018	0,211
2	0,0000	0,1000	∞	0,0185	0,0627	0,212
3	0,0500	0,0500	0,0500	0,0332	0,0837	0,211
4	0,0750	0,0250	0,00833	0,0411	0,0930	0,210

Il valore di K_{eq} non dipende dalle condizioni iniziali, ma solo dalla temperatura

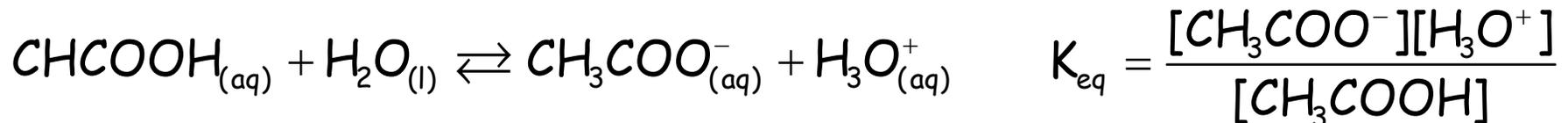
Il valore di K_{eq} indica la direzione preferenziale della reazione.



In caso di reazioni in fase eterogenea l'espressione di K_{eq} (e Q) non contiene le concentrazioni di tutte le specie che partecipano alla reazione.

In particolare, non vengono considerate quelle presenti sotto forma di solidi o liquidi puri.

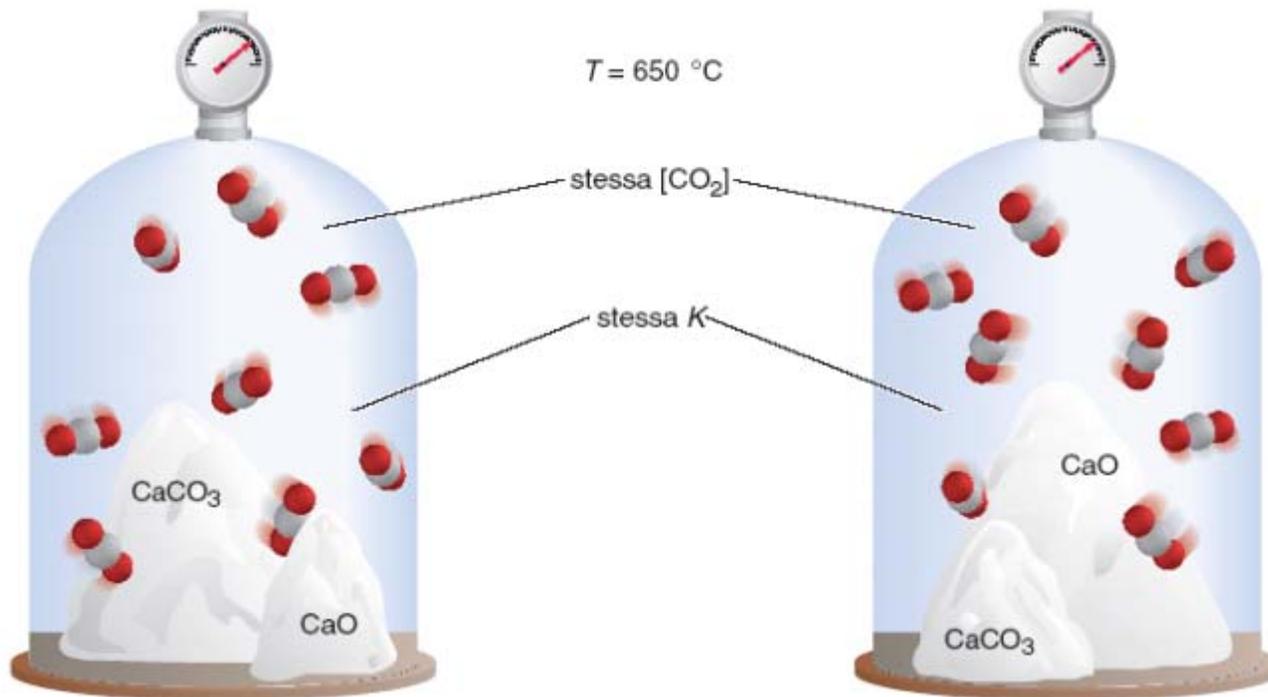
Esempi:



Solidi e liquidi puri non compaiono nell'espressione della K_{eq} perché la loro concentrazione è sempre costante (anche variando la temperatura). Ai fini dell'equilibrio sono di interesse solo quelle le specie la cui concentrazione varia durante il raggiungimento dell'equilibrio o a seguito di una sua perturbazione.



$$K_{eq} = [\text{CO}_2]$$



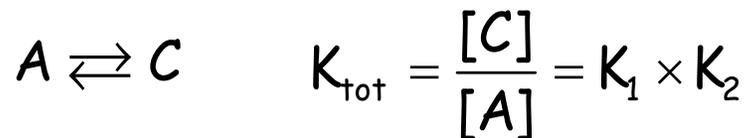
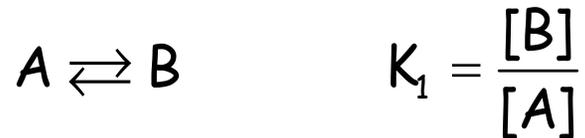
Finchè la temperatura rimane costante la concentrazione di CO_2 all'equilibrio non dipende da quanto CaCO_3 e CaO solidi ci sono nel contenitore, ma i entrambi i solidi devono essere presenti.

Calcoli con la K_{eq}

1) Il valore di K_{eq} di una reazione inversa è l'inverso rispetto a quello riferito alla reazione diretta:



2) Nel caso di reazioni costituite da più stadi il valore di K_{eq} della reazione complessiva corrisponde al prodotto delle K_{eq} dei singoli stadi:



Espressione degli equilibri con la pressione: K_p

Nel caso di reazioni in fase gassosa, la concentrazione delle specie chimiche coinvolte può essere più facilmente determinabile attraverso misure di pressione. Assumendo un comportamento ideale, è possibile esprimere la concentrazione di un gas in funzione della sua pressione parziale:

$$PV = nRT \qquad P = \frac{n}{V}RT \qquad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Per esempio, nella reazione: $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$

La costante di equilibrio espressa in funzione della pressione è:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

K_p e K_c (cioè la K_{eq} espressa sotto forma di concentrazione) sono correlate e si può dimostrare che:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gas}}}$$

dove Δn_{gas} è la differenza nel numero di moli tra i prodotti e i reagenti allo stato gassoso nella reazione bilanciata (-1 nell'esempio)

Direzione preferenziale di una reazione: confronto tra Q e K

La tendenza naturale delle reazioni è quella di raggiungere il loro stato di equilibrio in cui le concentrazioni delle specie presenti soddisfano il valore di K_{eq} a quella temperatura.

Se il sistema non è all'equilibrio siamo di fronte a 2 possibilità che ci permettono di prevedere come la reazione evolverà per raggiungere l'equilibrio:

- $Q < K_{eq}$, e in questo caso la reazione avanzerà attraverso il consumo dei reagenti (spostamento a destra)
- $Q > K_{eq}$, e in questo caso la reazione avanzerà attraverso il consumo dei prodotti (spostamento a sinistra)



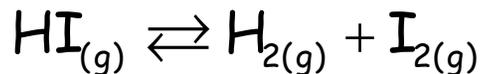
Risoluzione dei problemi che coinvolgono reazioni di equilibrio

Di norma si possono identificare due diverse tipologie di esercizi:

- si conoscono le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte e si deve determinare il valore di K_{eq} .
- si conosce il valore K_{eq} e si deve determinare la concentrazione di una o più specie chimiche coinvolte.

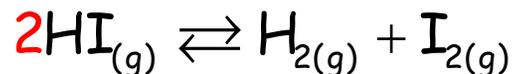
In tutti i casi è fondamentale bilanciare correttamente la reazione, scrivere un'espressione corretta di K_{eq} e costruire ed analizzare lo schema di reazione.

Esercizio: 0.2 moli di HI vengono introdotti in un recipiente del volume di 2 L riscaldato a 453 °C. Avviene la seguente reazione:



All'equilibrio, la concentrazione di HI è di 0.078 M. Si calcolino i valori di K_c e K_p .

Prima di tutto si bilancia la reazione:

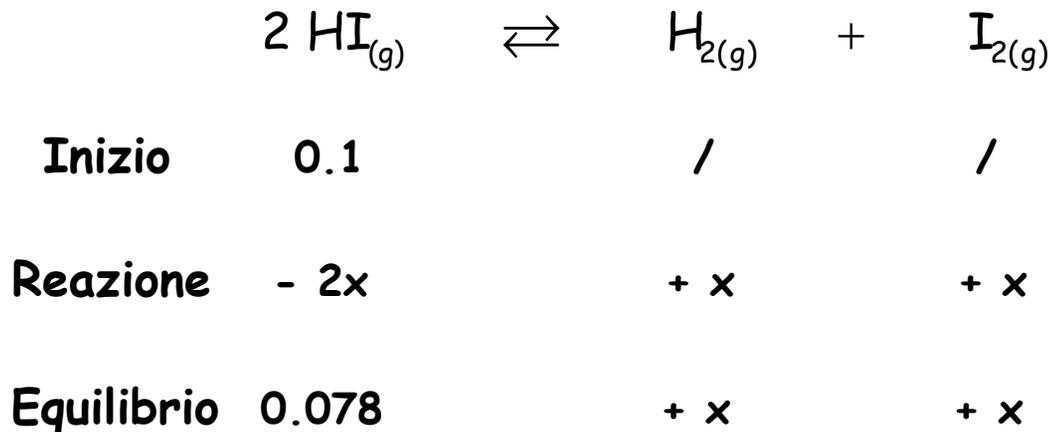


Per poter calcolare il valore di K_c è necessario calcolare la concentrazione all'equilibrio di tutte le specie coinvolte:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

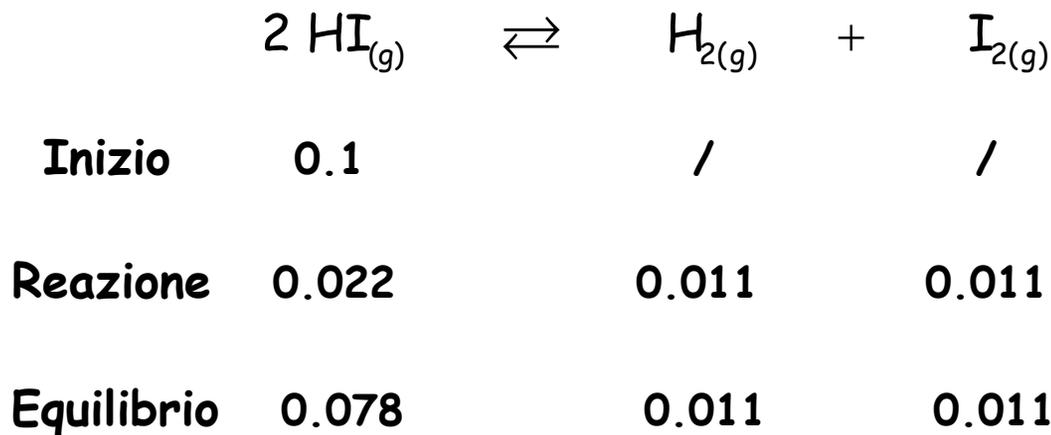
Per fare ciò è necessario costruire lo schema di reazione e calcolare la concentrazione iniziale dell'unica specie presente, l'acido iodidrico:

$$[\text{HI}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ M}$$



Quando si conosce la concentrazione finale all'equilibrio e quella iniziale di una delle specie chimiche della reazione è possibile completare lo schema di reazione

$$0.1 - 0.078 = 0.022 = 2x \qquad x = 0.011$$



$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{0.011 \times 0.011}{(0.078)^2} = 2 \times 10^{-2}$$

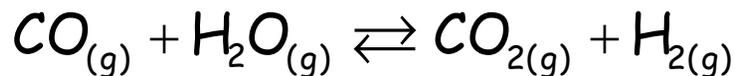
I valori di K_{eq} sono adimensionali perché in realtà le concentrazioni che compaiono nell'espressione della K_{eq} sono divise per la concentrazione standard (1 M)

Il valore di K_p si può calcolare dalla relazione:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{gas}}$$

$$K_p = 2 \times 10^{-2} \times (0.082 \times 726.15)^0 = 2 \times 10^{-2}$$

Esercizio: Si introducono 0.25 moli di CO e 0.15 moli di H₂O in un recipiente di 125 mL a 900 K. Avviene la reazione:



Calcolare la frazione molare dei componenti della miscela gassosa all'equilibrio, sapendo che $K_c = 1.56$.

La reazione è già bilanciata.

Le concentrazioni iniziali di CO e H₂O sono:

$$[\text{CO}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.25}{0.125} = 2 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.15}{0.125} = 1.2 \text{ M}$$

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_2(g)$
Inizio	2		1.2		/		/
Reazione	- x		- x		+ x		+ x
Equilibrio	(2 - x)		(1.2 - x)		+ x		+ x

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(2-x)(1.2-x)} = 1.56$$

$$0.56x^2 - 4.992x + 3.744 = 0$$

L'equazione da risolvere è del secondo grado. Va perciò usata l'equazione quadratica

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

In questo caso la soluzione corretta è $x = 0.827$. Quella da scartare o è negativa oppure è superiore al valore iniziale (come in questo caso, $x = 8.09$).

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_2(g)$
Inizio	2		1.2		/		/
Reazione	-0.827		-0.827		0.827		0.827
Equilibrio	1.173		0.373		0.827		0.827

La frazione molare è data da:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad n_{\text{tot}} = 1.173 + 0.373 + 0.827 + 0.827 = 3.2$$

(corrisponde al totale delle moli iniziali)

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{1.173}{3.2} = 0.366 \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.373}{3.2} = 0.116 \quad \chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2} = \frac{0.827}{3.2} = 0.258$$

Perturbare un equilibrio chimico: principio di Le Châtelier

Una delle proprietà più importanti di un equilibrio chimico è la sua capacità di ritornare all'equilibrio a seguito di perturbazioni esterne.

Questa capacità è definita dal principio di Le Châtelier che sancisce che **quando un sistema chimico all'equilibrio viene perturbato, esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione.**

Per perturbazione si intende una qualunque variazione nello stato di equilibrio che fa sì che $Q \neq K_{eq}$.

Le tre tipiche perturbazioni di un equilibrio coinvolgono:

- variazioni nella concentrazione di una o più specie presenti nel sistema
- variazione della pressione totale (o del volume) del sistema
- variazione della temperatura

L'applicazione del principio di Le Chatelier è molto importante per cercare di massimizzare le rese dei processi chimici.

Perturbare un equilibrio chimico: effetto della concentrazione

Quando un sistema all'equilibrio viene perturbato da una variazione della concentrazione di uno dei suoi componenti (eccetto per i solidi e i liquidi puri) reagisce cercando di minimizzare la variazione.

Questo significa che:

- se si aumenta la concentrazione di un componente, il sistema ripristina l'equilibrio consumandone una certa quantità.
- se si diminuisce la concentrazione di un componente, il sistema ripristina l'equilibrio producendone una certa quantità.

L'equilibrio si sposterà verso destra o verso sinistra a seconda se il componente che viene aggiunto o rimosso è un reagente o un prodotto.

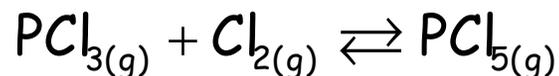
Aggiunta reagente → spostamento verso i prodotti

Rimozione reagente → spostamento verso i reagenti

Aggiunta prodotto → spostamento verso i reagenti

Rimozione prodotto → spostamento verso i prodotti

Esempio: Si consideri la seguente reazione

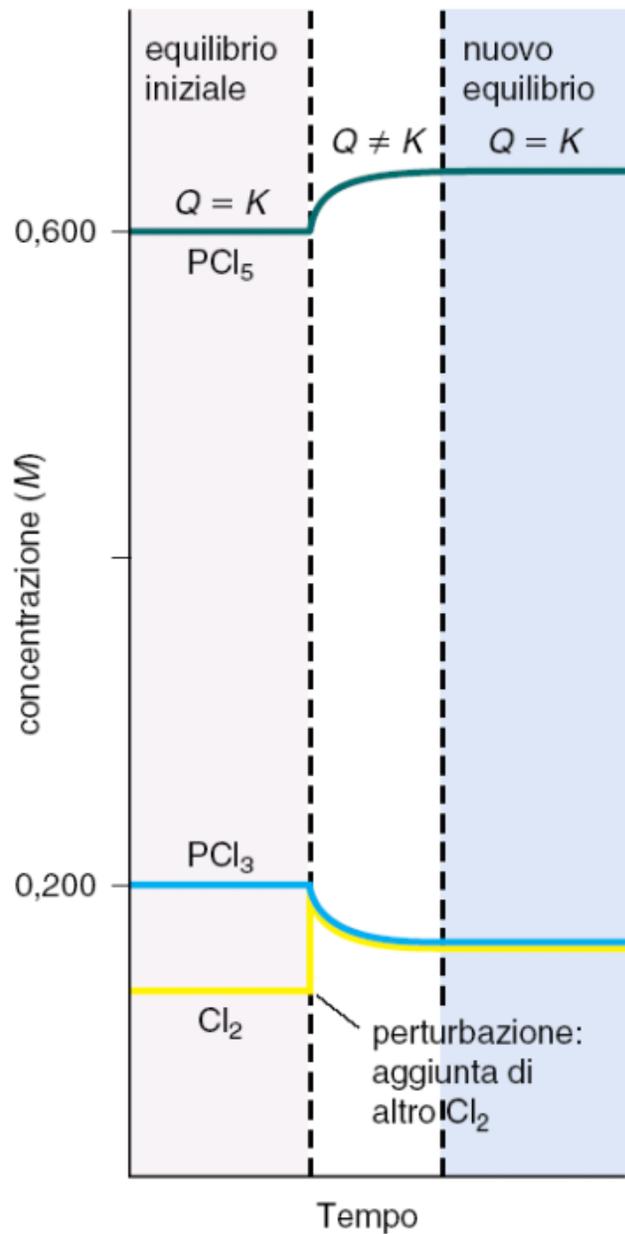


Si supponga di avere una miscela di equilibrio con la seguente composizione:

$[\text{PCl}_3] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.125 \text{ M}$, $[\text{PCl}_5] = 0.6 \text{ M}$.

Cosa succede se a questo punto si aggiunge una quantità di cloro pari a 0.075 M ?

	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_{5(g)}$
Equilibrio	0.2		0.125		0.6
Perturb.			+0.075		
Inizio	0.2		0.2		0.6
Reazione	-x		-x		+x
Nuovo Equilibrio	(0.2-x)		(0.2-x)		(0.6+x)



$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{0.6}{(0.2)(0.125)} = 24$$

$$K_c = \frac{(0.6 + x)}{(0.2 - x)(0.2 - x)} = 24 \longrightarrow x = 0.037 \text{ M}$$



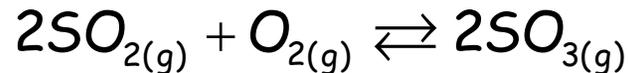
$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0.2 - 0.037 = 0.163 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0.6 + 0.037 = 0.637 \text{ M}$$

Perturbare un equilibrio chimico: effetto della pressione totale

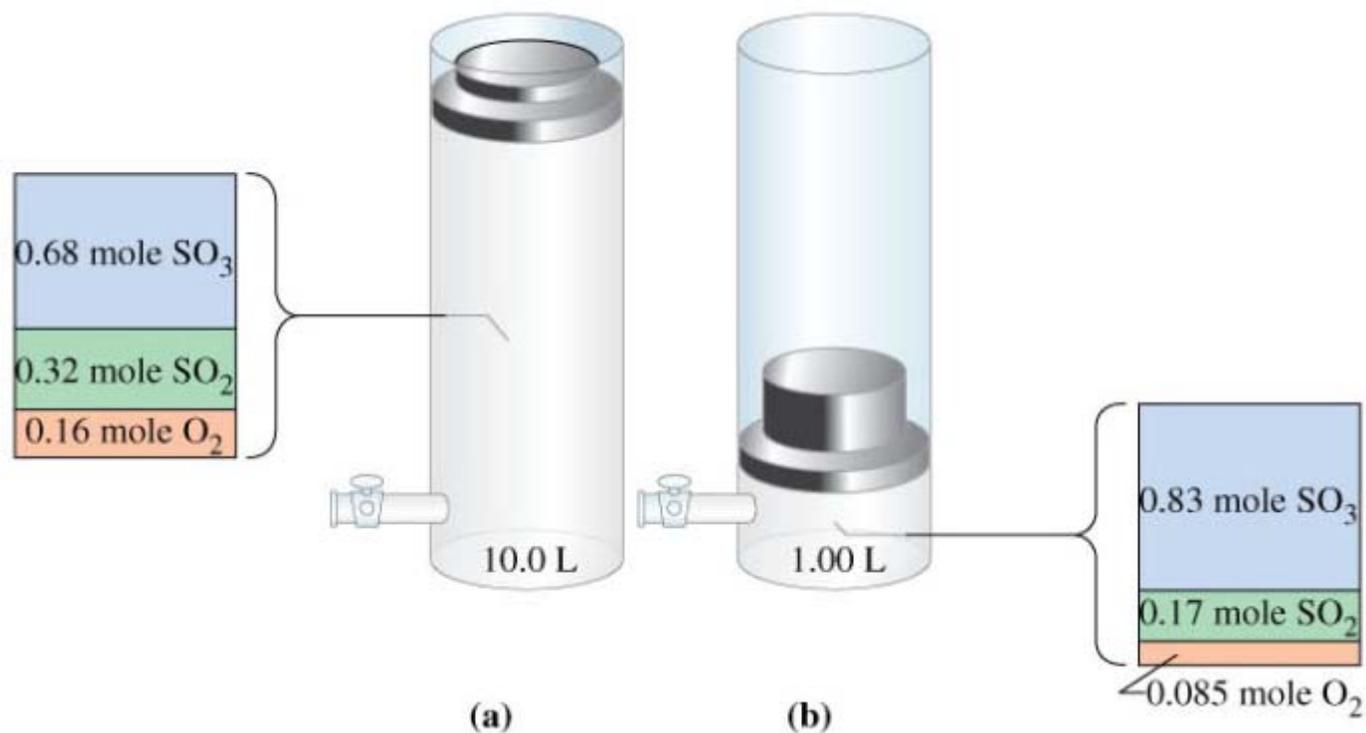
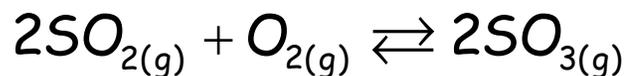
In una reazione di equilibrio che coinvolge sostanze gassose, lo stato di equilibrio è perturbabile da variazioni di pressione totale o di volume.

La presenza di specie gassose non è una condizione sufficiente. E' necessario che ci sia una variazione nella somma dei coefficienti stechiometrici tra i prodotti e i reagenti gassosi.



A seguito di un aumento della pressione totale (o diminuzione di volume), l'equilibrio si sposta nella direzione che comporta un minor numero di particelle gassose, perché in questo modo cerca di opporsi alla perturbazione.

Viceversa, a seguito di una diminuzione della pressione totale (o aumento di volume), l'equilibrio si sposta nella direzione che comporta un maggior numero di particelle gassose.



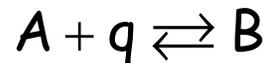
Si può dimostrare che l'aumento della concentrazione delle specie presenti dovuta alla riduzione di volume provocata dall'aumento di pressione totale determina, in presenza di una variazione del numero di specie gassose, un valore di $Q < K_{eq}$. L'equilibrio si ripristina attraverso uno spostamento verso i prodotti.

Perturbare un equilibrio chimico: effetto della temperatura

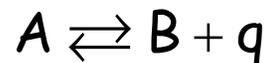
A differenza della concentrazione e della pressione totale, una variazione di temperatura perturba l'equilibrio poiché è in grado di modificare il valore di K_{eq} .

L'effetto della temperatura sull'equilibrio è legato alla variazione di entalpia della reazione:

- reazioni endotermiche ($\Delta H_r > 0$) sono favorite da un aumento della temperatura e sfavorite da una diminuzione di T

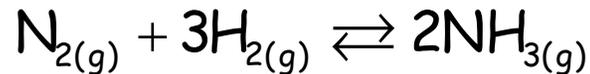


- reazioni esotermiche ($\Delta H_r < 0$) sono favorite da una diminuzione della temperatura e sfavorite da un aumento di T



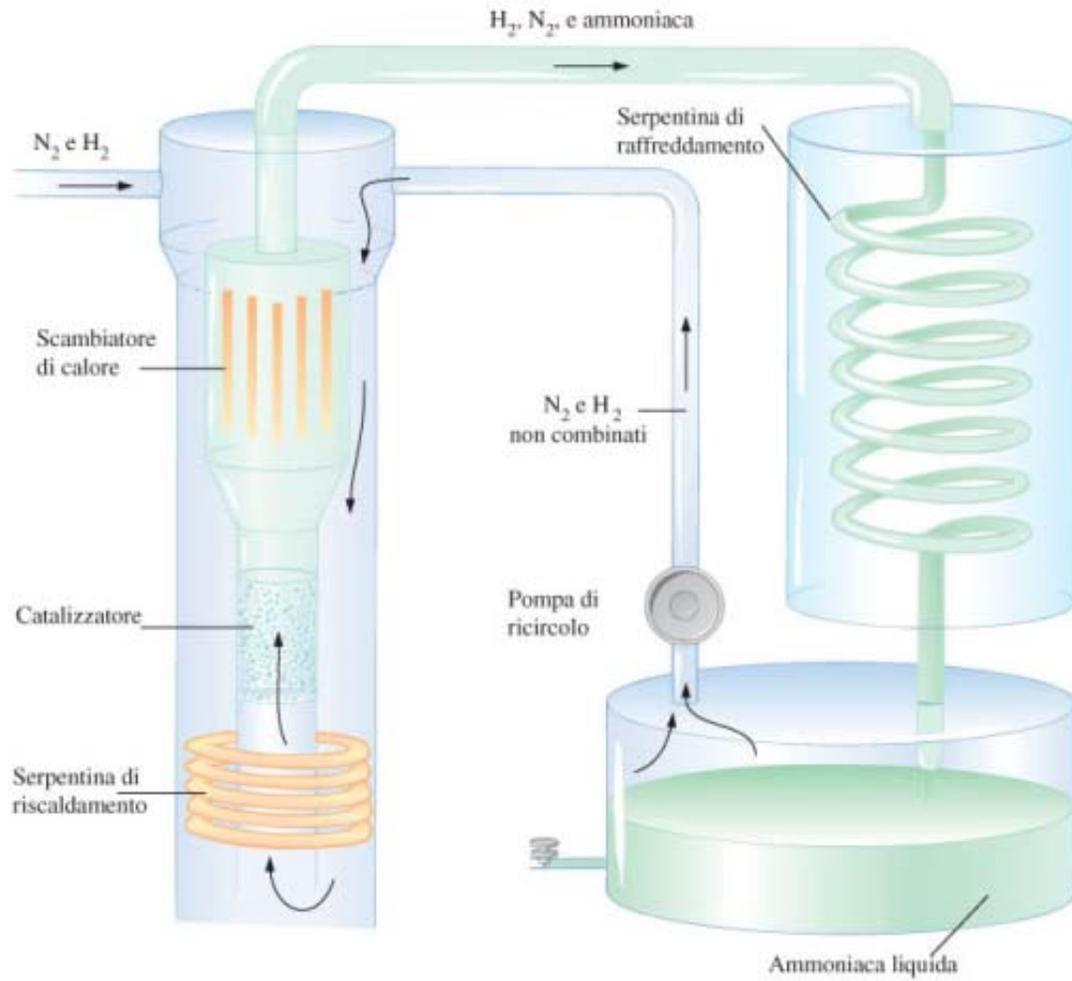
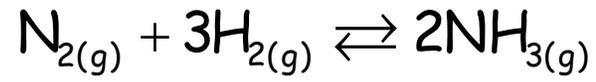
Sintesi industriale dell'ammoniaca: un esempio dell'applicazione del principio di Le Chatelier

Alla fine del 1800 incombeva la prospettiva della carenza delle risorse naturali di fertilizzanti azotati. Questa catastrofe venne scongiurata dalla messa a punto di un metodo efficiente (processo Haber, Premio Nobel 1918) per la sintesi di NH_3 a partire da N_2 e H_2 .



La reazione è fortemente esotermica ($\Delta H_r = -92.2 \text{ kJ}$) ed è fortemente spostata verso i prodotti a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{eq} = 3.5 \times 10^8$). A questa temperatura la reazione è lenta e occorre scaldare anche se in questo modo il valore di K_{eq} diminuisce ($K_{eq} = 0.16$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Per aumentare la resa della reazione è possibile:

- aumentare la pressione totale (il valore dei coefficienti per le specie gassose passa da 4 a 2)
- utilizzare un catalizzatore (non modifica l'equilibrio, ma aumenta la velocità di reazione). Il catalizzatore impiegato funziona a temperature $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$.



Termodinamica e Costante di equilibrio

La variazione di energia libera di una trasformazione chimica ci indica il grado di spontaneità della reazione. Il valore di K_{eq} fornisce analoghe informazioni.

Quando un sistema si trova all'equilibrio la reazione non tende più ad avvenire in una direzione preferenziale e $\Delta G = 0$.

La relazione tra ΔG e le concentrazioni delle specie coinvolte è la seguente:

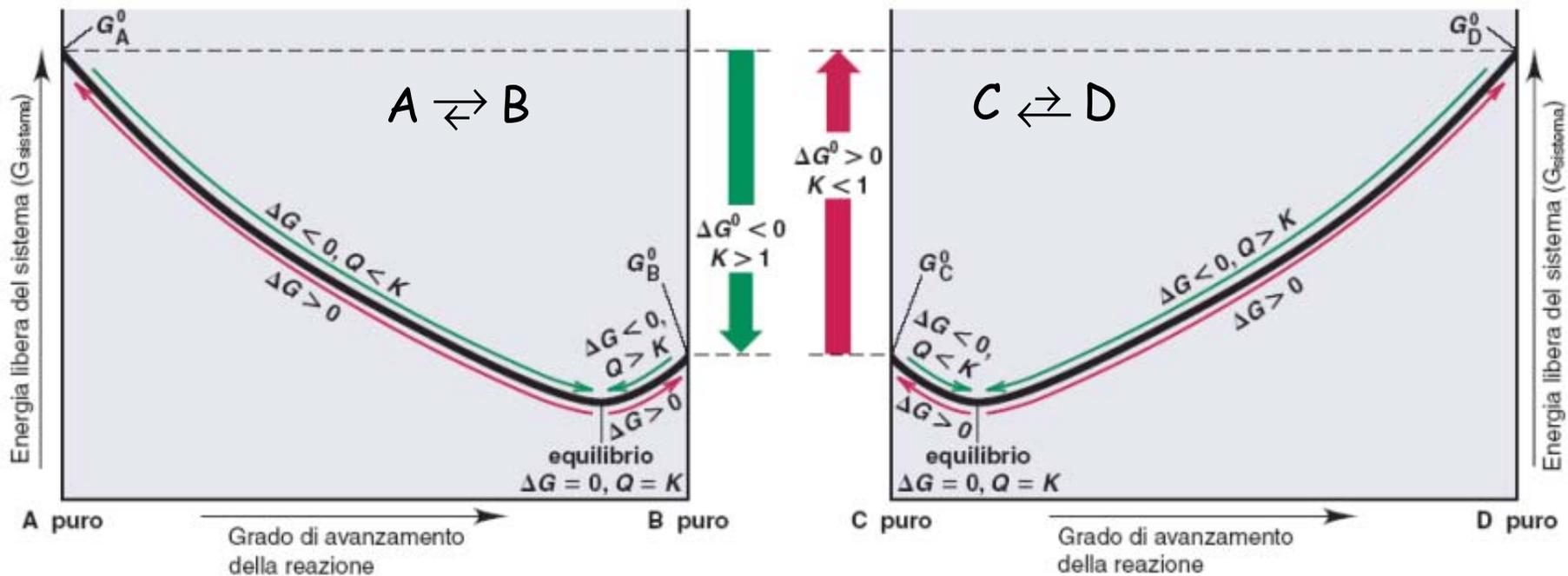
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

All'equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K_{eq}$:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Come previsto, reazioni che avvengono spontaneamente hanno valori negativi di ΔG^0 e valori di $K_{eq} > 1$. Viceversa, se la reazione non avviene spontaneamente ΔG^0 è positivo e $K_{eq} < 1$.

ΔG^0 (kJ)	K	Significato
200	9×10^{-36}	{ praticamente nessuna reazione diretta; la reazione inversa va a completamento
100	3×10^{-18}	
50	2×10^{-9}	
10	2×10^{-2}	
1	7×10^{-1}	{ la reazione diretta e la reazione inversa hanno lo stesso grado di avanzamento
0	1	
-1	1,5	
-10	5×10^1	{ la reazione diretta va a completamento; in pratica non avviene la reazione inversa
-50	6×10^8	
-100	3×10^{17}	
-200	1×10^{35}	



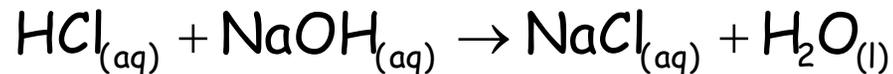
Equilibri Acido-Base

Sostanze con proprietà acide e basiche sono ampiamente distribuite intorno e all'interno del nostro organismo.

Il termine "acido" indica una delle proprietà che accomuna tali sostanze: il loro sapore aspro (es. aceto o limone).

Il termine "base" venne coniato per identificare quelle sostanze capaci di essere la base per formare sali attraverso la loro reazione con acidi.

Le particolari proprietà degli acidi e delle basi vengono "neutralizzate" a seguito della loro reazione:



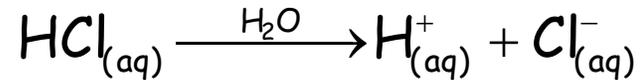
Negli anni la definizione di sostanze acide e basiche è stata modificata ed ampliata

I tre modelli acido-base proposti sono quelli di:

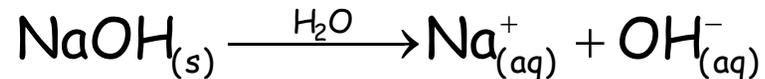
- 1) Arrhenius
- 2) Brønsted-Lowry
- 3) Lewis

Modello di Arrhenius

Acido: sostanza contenente idrogeno e capace di rilasciare uno ione idrogeno (H^+) se disciolta in acqua.



Base: sostanza capace di rilasciare uno ione idrossido (OH^-) se disciolta in acqua.

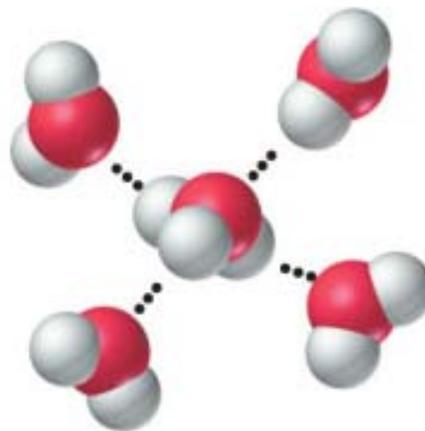
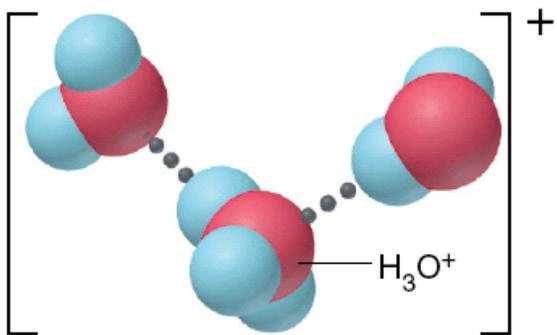


Il modello di Arrhenius è limitato alle sole soluzioni acquose

La struttura dello ione H^+ in soluzione acquosa non è ancora del tutto chiarita. La forma che viene usata comunemente è quella di H_3O^+ che considera la formazione di un addotto tra la particella H^+ e una molecola di H_2O .

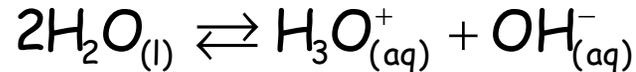


Lo ione H_3O^+ si può legare attraverso la formazione di legami a H con altre molecole di acqua formando specie di formula $H(H_2O)_n^+$.



Lo ione H_3O^+ è già presente in H_2O pura !

Si forma a seguito della reazione di autoionizzazione dell'acqua:



nella quale un protone viene ceduto da una molecola di acqua ad un'altra.

La K_{eq} della reazione a $25^\circ C$ vale 1×10^{-14} .

Questa costante è meglio nota come prodotto ionico dell'acqua (simbolo K_w) poiché la sua espressione è:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

Questa relazione è fondamentale per lo studio degli equilibri acido-base in soluzione acquosa.

La presenza di una minima quantità di ioni in acqua pura determina una piccolissima conducibilità elettrica.

Modello di Brønsted-Lowry

Alcune sostanze avevano proprietà basiche anche senza contenere ioni OH^- nella loro struttura (es. lo ione CO_3^{2-}). Inoltre, il modello di Arrhenius considerava l'acqua come unico solvente per le reazioni acido-base.

Una definizione più ampia e completa di acido e di base venne proposta all'inizio del 1900 da Brønsted e Lowry.

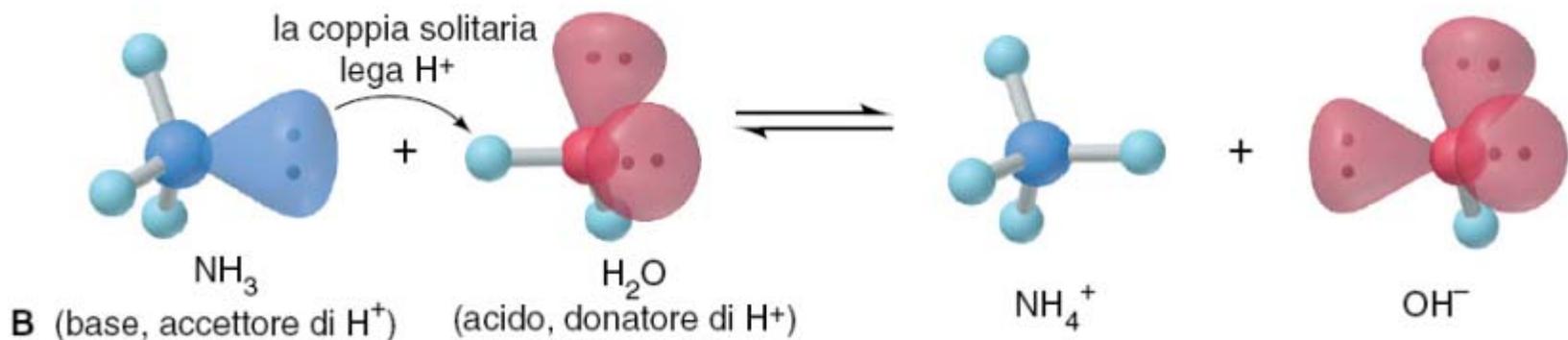
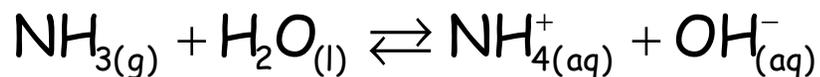
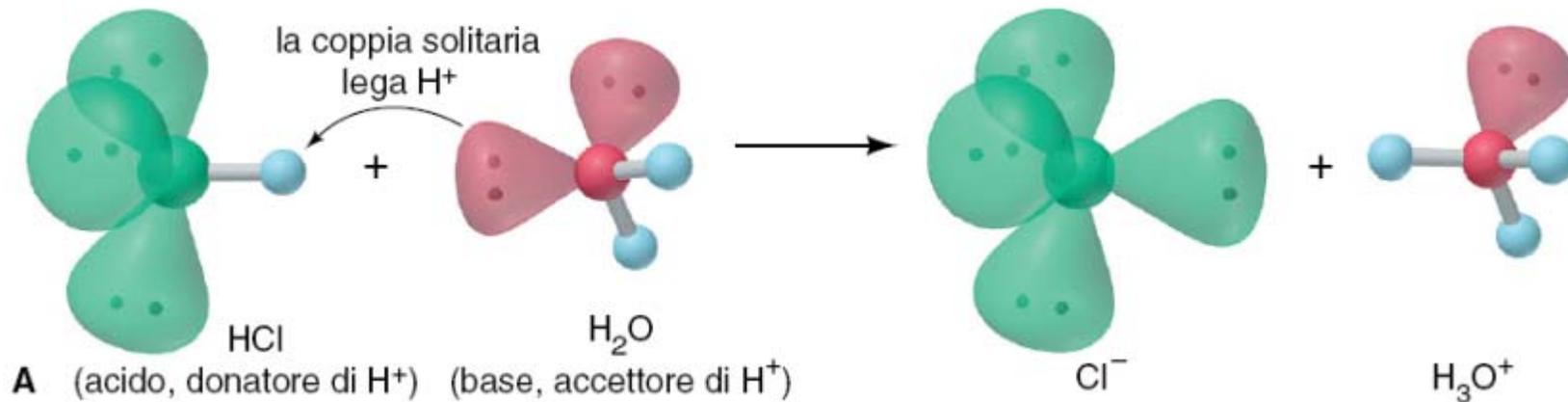
Acido: è una sostanza capace da agire da donatrice di protoni (deve contenere H nella sua struttura). Tutti gli acidi secondo Arrhenius sono acidi secondo Brønsted e Lowry.

Base: è una sostanza capace da agire da accettrice di protoni. Tutte le basi di Arrhenius sono basi secondo Brønsted e Lowry, ma alcune basi di Brønsted/Lowry non lo erano secondo Arrhenius.

Questa nuova definizione introduce un importante concetto: per poter reagire, un acido ha sembra bisogno di una base e viceversa.

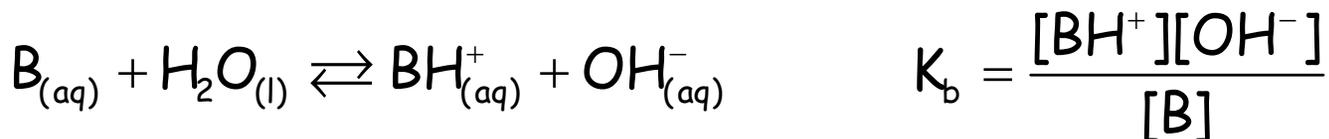
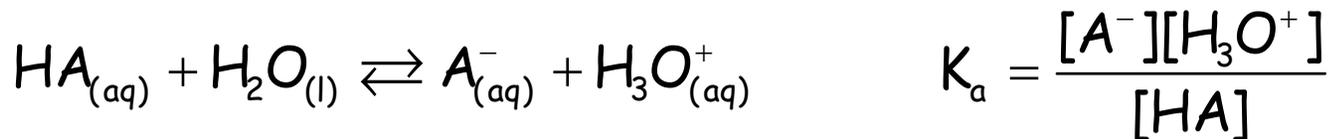
Anche quando si scioglie un acido o una base in acqua, la reazione prevede il coinvolgimento di un partner acido-base.

Esempi:



Forza di un acido o di una base

Per forza di un acido (o di una base) si intende una misura dell'entità della dissociazione dell'acido o della base in acqua: in altre parole la forza di un acido o di una base si misura sulla base della costante di equilibrio della reazione di dissociazione acida o basica:



Gli acidi e le basi considerate forti sono quelle sostanze che si dissociano completamente e quindi all'equilibrio la quantità di acido o base indissociata è pressochè zero.

Per questo motivo di norma le loro reazioni di dissociazione si indicano con la singola freccia (K_a o $K_b \gg 1$)

Acidi forti in acqua:

- acido cloridrico HCl
- acido bromidrico HBr
- acido iodidrico HI
- acido nitrico HNO_3
- acido solforico H_2SO_4 (almeno per la prima dissociazione)
- acido perclorico HClO_4

Basi forti in acqua:

- idrossidi dei metalli alcalini (NaOH , LiOH , KOH)
- idrossidi solubili dei metalli alcalini terrosi (Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2)
- ossidi dei metalli alcalini e alcalini terrosi

Gli altri acidi e basi sono deboli, cioè la loro dissociazione in acqua non è completa.

Più è piccolo il valore di K_a o K_b più debole è l'acido o la base.

Tabella contenente i valori di K_a di alcuni acidi deboli.

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_a
Acido iodico (HIO_3)		$1,6 \times 10^{-1}$
Acido cloroso (HClO_2)		$1,12 \times 10^{-2}$
Acido nitroso (HNO_2)		$7,1 \times 10^{-4}$
Acido fluoridrico (HF)		$6,8 \times 10^{-4}$
Acido formico (HCOOH)		$1,8 \times 10^{-4}$
Acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)		$6,3 \times 10^{-5}$
Acido acetico (CH_3COOH)		$1,8 \times 10^{-5}$
Acido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)		$1,3 \times 10^{-5}$
Acido ipocloroso (HClO)		$2,9 \times 10^{-8}$
Acido ipobromoso (HBrO)		$2,3 \times 10^{-9}$
Acido cianidrico (HCN)		$6,2 \times 10^{-10}$
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)		$1,0 \times 10^{-10}$
Acido ipiodoso (HIO)		$2,3 \times 10^{-11}$



Scala del pH

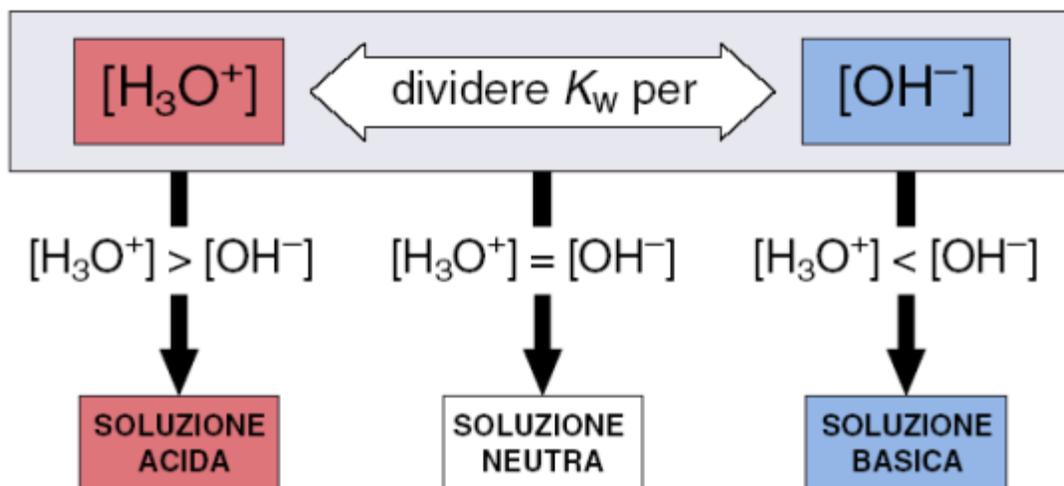
L'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua correla la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- in qualunque soluzione acquosa.



In acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Un aumento di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ determina una diminuzione di $[\text{OH}^-]$ e viceversa.

Una soluzione acquosa viene definita acida, basica o neutra a seconda del valore della concentrazioni di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.



La concentrazione degli ioni H_3O^+ in una soluzione acquosa può assumere un intervallo di valori enorme (da 10 M a 10^{-15} M).

Per questo motivo è conveniente indicare la concentrazione degli ioni H_3O^+ in una soluzione acquosa utilizzando una scala logaritmica:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

A causa del segno negativo pH e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sono inversamente proporzionali. Un valore basso di pH identifica una soluzione contenente una concentrazione elevata di ioni $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Una soluzione si dice acida quando $\text{pH} < 7$, neutra quando $\text{pH} = 7$ e basica quando $\text{pH} > 7$.

Vengono espresse in forma logaritmica anche la concentrazione di ioni OH^- :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \longrightarrow \text{pOH} + \text{pH} = 14$$

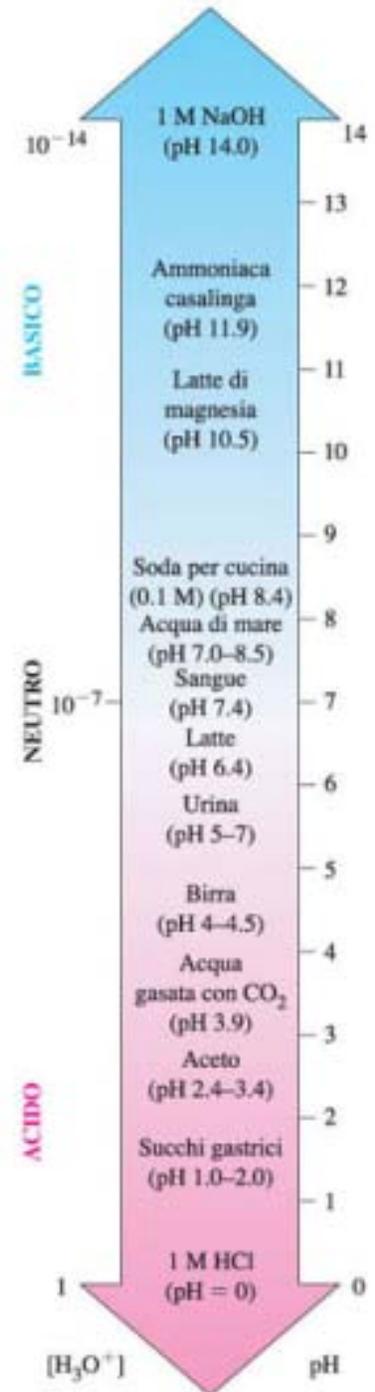
E i valori delle costanti di dissociazione acida o basica:

$$\text{pK} = -\log K$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = 14 = pH + pOH$$

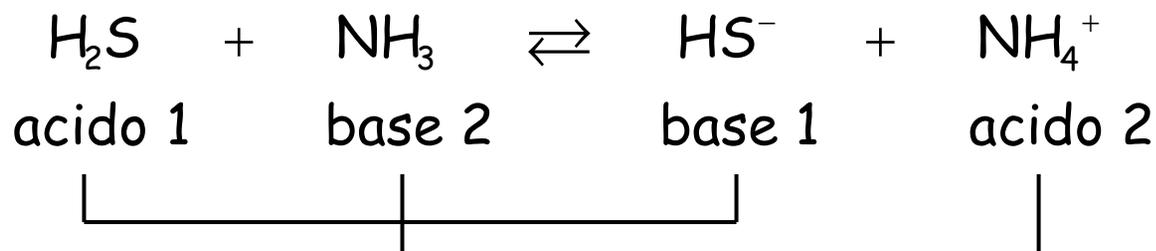
	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
BASICO	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00	$1,0 \times 10^1$	-1,00
	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	$1,0 \times 10^0$	0,00
	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00
	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00
NEUTRO	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
ACIDO	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00
	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00
	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00
	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00
	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
	$1,0 \times 10^0$	0,00	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
	$1,0 \times 10^1$	-1,00	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00



Coppie acido-base coniugate

Il fatto che una reazione acido-base coinvolga lo scambio di un protone dall'acido alla base permette di identificare in ogni reazione acido-base due coppie acido base coniugate che costituiscono i due partners che si scambiano il protone:

Esempio:



H₂S/HS⁻ e NH₄⁺/NH₃ sono due esempi di coppie acido-base coniugate

H₂S e NH₄⁺ sono i due acidi mentre HS⁻ e NH₃ sono le due basi

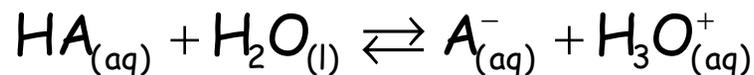
La base coniugata all'interno di una coppia ha un H in meno e una carica negativa in più rispetto all'acido.

L'acido coniugato all'interno di una coppia ha un H in più e una carica negativa in meno rispetto alla base.

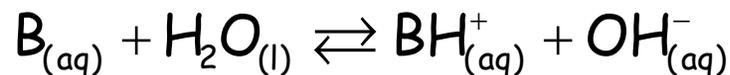
Una stessa sostanza si può comportare sia da acido che da base.

Le sostanze che manifestano questo comportamento sono dette **anfotere**.

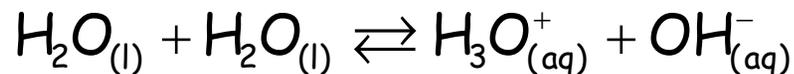
L'anfotero per eccellenza è l'acqua.



BASE



ACIDO



BASE ACIDO

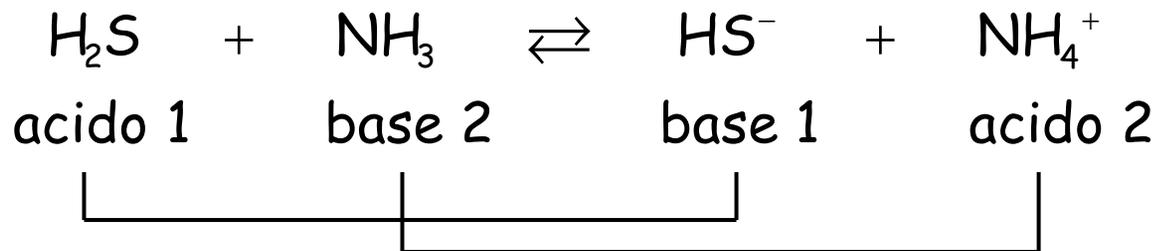
Direzione preferenziale di una reazione acido-base

La direzione preferenziale di una reazione acido-base dipende dalle forze relative degli acidi e delle basi che partecipano alla reazione.

Una reazione acido-base procede nella direzione in cui l'acido e la base più forti formano un acido e una base più deboli:

	ACIDI		BASI		
forte	Acido Iodidrico	HI	Ione Ioduro	I ⁻	debole
	Acido Perclorico	HClO ₄	Ione Perclorato	ClO ₄ ⁻	
	Acido Bromidrico	HBr	Ione Bromuro	Br ⁻	
	Acido Cloridrico	HCl	Ione Cloruro	Cl ⁻	
	Acido Solforico	H ₂ SO ₄	Ione Idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	
	Acido Clorico	HClO ₃	Ione Clorato	ClO ₃ ⁻	
	Acido Nitrico	HNO ₃	Ione Nitrato	NO ₃ ⁻	
	Ione Idronio	H ₃ O ⁺	Acqua	H ₂ O	
	Ione Bisolfato	HSO ₄ ⁻	Ione Solfato	SO ₄ ²⁻	
	Acido Fluoridrico	HF	Ione Fluoruro	F ⁻	
	Acido Nitroso	HNO ₂	Ione Nitrito	NO ₂ ⁻	
	Acido Acetico	CH ₃ COOH	Ione Acetato	CH ₃ COO ⁻	
	Acido carbonico	H ₂ CO ₃	Ione Idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	
	Acido Solfidrico	H ₂ S	Ione Idrogenosolfuro	HS ⁻	
	Ione Ammonio	NH ₄ ⁺	Ammoniaca	NH ₃	
	Acido Cianidrico	HCN	Ione Cianuro	CN ⁻	
	Ione Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	Ione carbonato	CO ₃ ²⁻	
	Acqua	H ₂ O	Ione Idrossido	OH ⁻	
	Ammoniaca	NH ₃	Ione Ammide	NH ₂ ⁻	
	Idrogeno	H ₂	Ione Idruro	H ⁻	
debole	Ione ossidrile	OH ⁻	Ione Ossido	O ²⁻	forte

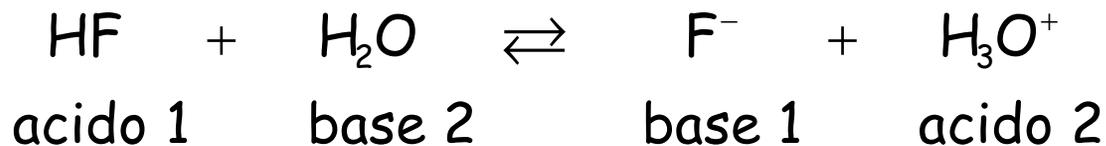
Esempio:



L'acido H_2S è più forte rispetto a NH_4^+ e la base NH_3 è più forte rispetto a HS^- . Questa reazione avverrà preferenzialmente verso i prodotti.

Per lo stesso motivo gli acidi fortissimi in acqua sono quelli che sono più forti dello ione H_3O^+ e le cui basi coniugate sono più deboli della base H_2O e le basi fortissime sono quelle più forti della base OH^- e i cui acidi coniugati sono più deboli dell' H_2O .

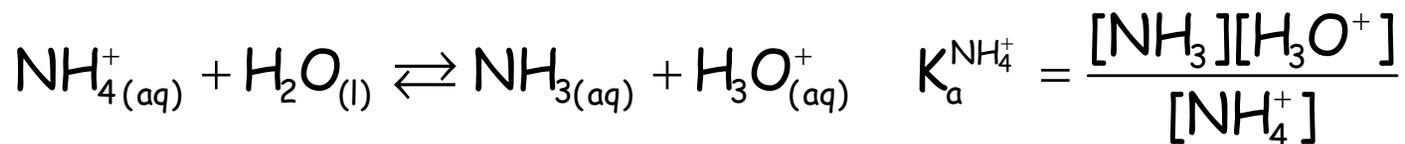
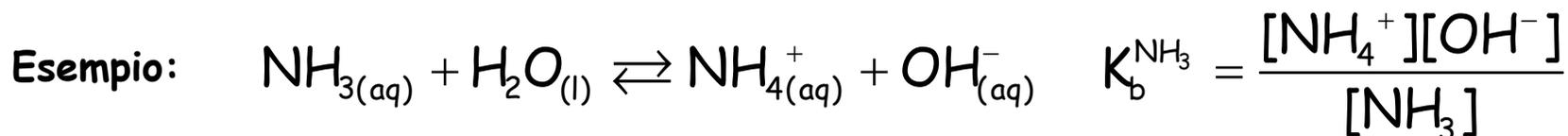
Esempio:



L'acido HF è più debole rispetto a H_3O^+ e la base H_2O è più debole rispetto a F^- . Questa reazione avverrà preferenzialmente verso i reagenti. (HF è un acido debole)

IMPORTANTE: in una coppia acido-base coniugata la forza dell'acido e della base coniugata sono inversamente proporzionali tra di loro. Il loro prodotto è costante e corrisponde al prodotto ionico dell'acqua:

$$K_a K_b = K_w = 1 \times 10^{-14}$$



$$K_b^{\text{NH}_3} \times K_a^{\text{NH}_4^+} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Risoluzione di problemi che coinvolgono reazioni acido-base

- Calcolo del pH di una soluzione contenente un acido o una base forte.

In questo caso la reazione di dissociazione è completa e quindi la concentrazione di H_3O^+ o OH^- corrisponde a quella dell'acido o della base forte:

	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightarrow	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Inizio	C_a				/		/
Reazione	$-C_a$				C_a		C_a
Fine	/				C_a		C_a

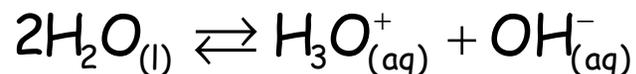
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_a$$

In presenza di una base forte (es. NaOH):

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log C_b$$

$$pH = 14 - pOH$$

Nel calcolo del pH di una soluzione si assume che la concentrazione di H_3O^+ (o OH^-) che deriva dall'autoionizzazione dell'acqua è trascurabile rispetto a quello che viene prodotto dalla dissociazione dell'acido o della base. Quest'assunzione è anche avvalorata dal fatto che l' H_3O^+ prodotto dall'acido fa retrocedere l'equilibrio di autoionizzazione secondo il principio di Le Chatelier:



L' H_3O^+ prodotto dall'acido sposta l'equilibrio verso sinistra.

L'assunzione è valida quando la concentrazione dell'acido è sufficientemente alta.

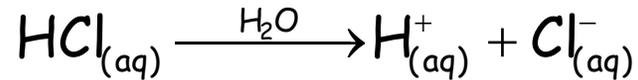
Esempio: calcolare il pH di una soluzione di HCl 10^{-8} M.

Applicando l'equazione vista in precedenza:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a = -\log 10^{-8} = 8$$

ma il pH di una soluzione di un acido non può essere basico !!

In questo caso l'esercizio deve essere risolto tenendo conto anche dell'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua.



Il bilancio di carica (mantenimento dell'elettroneutralità) di questo sistema è:

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

Ma $[\text{Cl}^-]$ è uguale alla concentrazione iniziale di HCl (10^{-8}M) e $[\text{OH}^-]$ può essere espresso secondo l'equilibrio di autoionizzazione. :

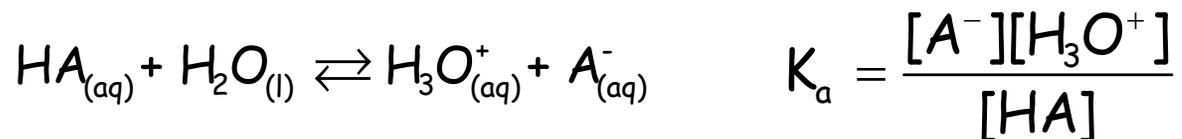
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Risolvendo in $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ottiene un valore di 1.05×10^{-7} che corrisponde a un pH pari a 6.98.

- Calcoli sugli equilibri di acidi o basi deboli.

Di norma o viene richiesto di determinare il valore di K_a o K_b della sostanza, oppure bisogna calcolare il pH della soluzione contenente una certa quantità di un acido o una base la cui costante di dissociazione è nota.

Esercizio: Una soluzione contenente una concentrazione 0.12 M di un acido debole generico HA è 2.6. Quanto vale la K_a per questo acido?



	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Inizio	C_a				/		/
Reazione	-x				x		x
Equilibrio	$(C_a - x)$				x		x

	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Inizio	C_a				/		/
Reazione	$-x$				x		x
Equilibrio	$(C_a - x)$				x		x

$$C_a = 0.12 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-pH} = 10^{-2.6} = 2.51 \times 10^{-3}$$

	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Inizio	0.12				/		/
Reazione	-2.51×10^{-3}				2.51×10^{-3}		2.51×10^{-3}
Equilibrio	0.117				2.51×10^{-3}		2.51×10^{-3}

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(2.51 \times 10^{-3})^2}{(0.117)} = 5.36 \times 10^{-5}$$

Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di acido propanoico (HPr)
 ($K_a = 1.3 \times 10^{-5}$)



	$\text{HPr}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	+	$\text{Pr}^-_{(aq)}$
Inizio	0.1				/		/
Reazione	-x				x		x
Equilibrio	(0.1 - x)				x		x

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

Per semplicità si può ipotizzare che la quantità di acido che si dissocia, x, sia trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale (vale se $x < 5\%$ di C_a)

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1)}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1.3 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.14 \times 10^{-3}$$

x corrisponde all'1.14 % di C_a e quindi l'ipotesi è giustificata.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.14 \times 10^{-3}) = 2.94$$

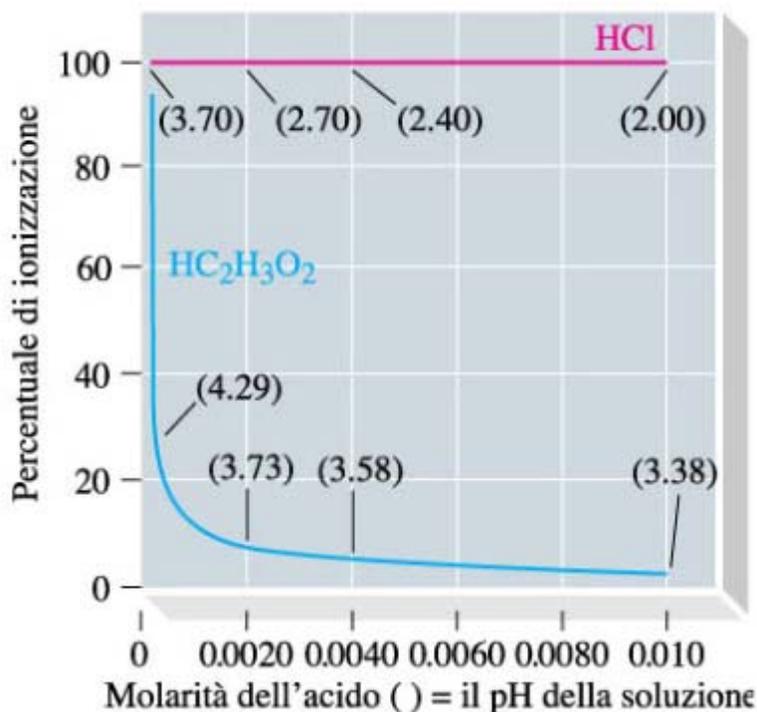
L'equazione semplificata che permette di calcolare il pH in una soluzione di un acido o una base debole è la seguente:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

Ritornando all'esercizio appena svolto, è interessante notare che se la concentrazione dell'acido fosse stata più piccola (per esempio 0.01 M), la concentrazione di H_3O^+ sarebbe 3.6×10^{-4} M che corrisponde ad una dissociazione del 3.6 %.

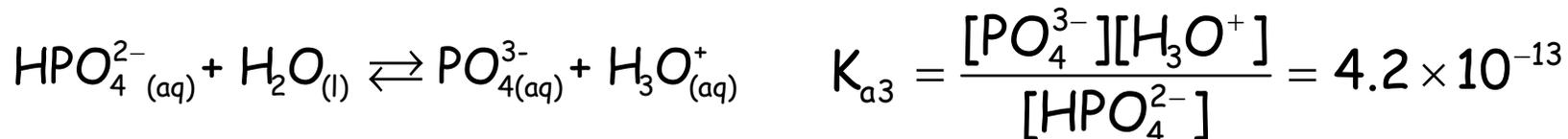
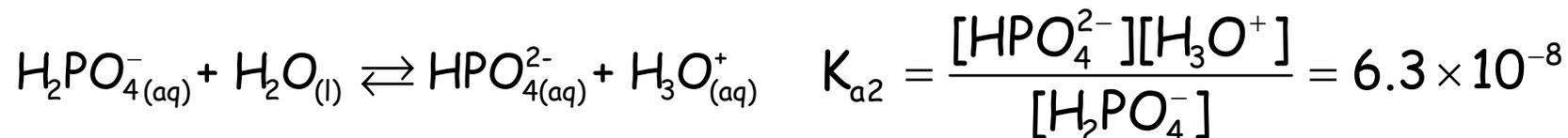
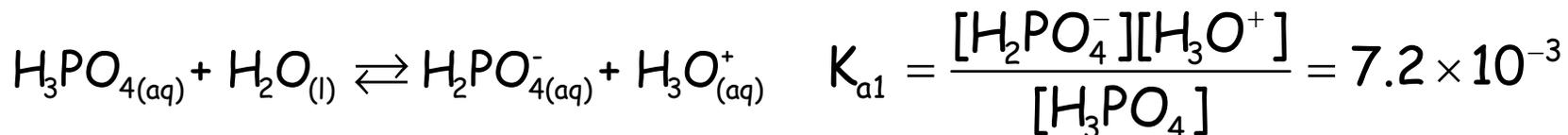
Diminuendo la concentrazione iniziale di un acido o di una base debole la sua dissociazione percentuale aumenta.



Acidi o basi poliprotiche

Sono acidi o basi capaci di scambiare più di un protone.

Esempio: acido fosforico, H_3PO_4 :



In presenza di acidi o basi poliprotiche la cessione o acquisto dei vari protoni avviene attraverso tanti equilibri quanti sono i protoni ceduti o acquistati.

La forza acida (o basica) delle diverse specie può variare notevolmente.

Proprietà molecolari e forza di un acido

La forza di un acido dipende dalla sua capacità di donare un protone, che a sua volta dipende dalla forza del legame tra il protone acido e l'eteroatomo a cui è legato.

- Forza degli acidi negli idruri non metallici

La facilità con cui un protone viene ceduto dipende principalmente da due fattori

- l'elettronegatività del non metallo

- la forza del legame

Lungo un periodo la forza acida aumenta da sinistra a destra all'aumentare dell'elettronegatività del non metallo che aumenta la polarità del legame con il protone acido.



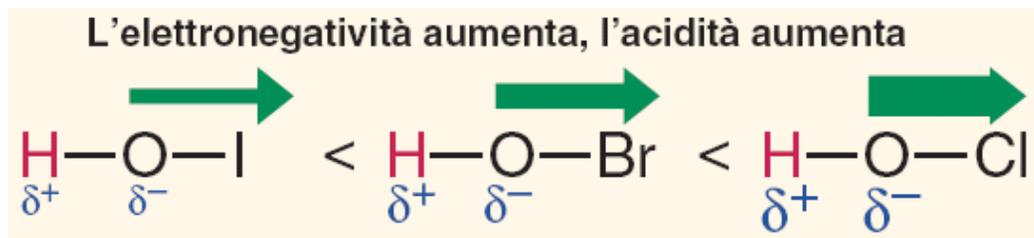
Lungo un gruppo la forza acida aumenta dall'alto verso il basso all'aumentare della lunghezza di legame tra il non metallo ed il protone acido.



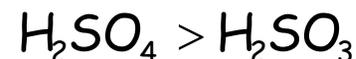
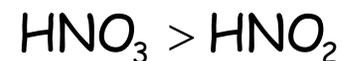
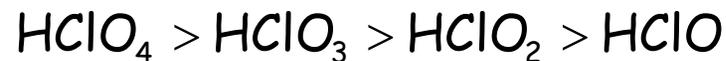
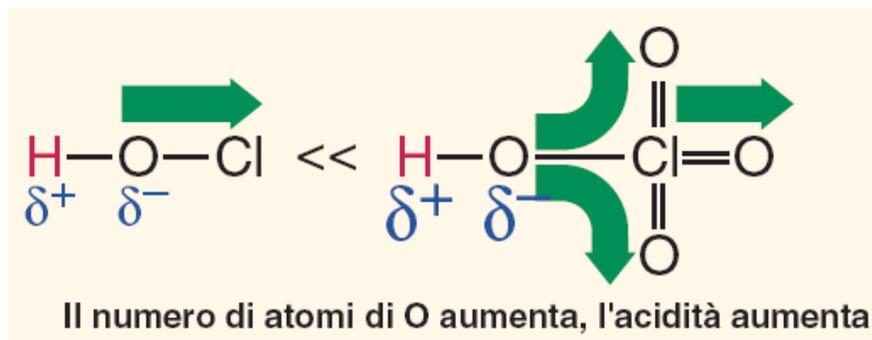
- Forza degli acidi negli ossiacidi

In tutti gli ossiacidi il protone acido è legato ad un atomo di ossigeno per cui la forza acida non è funzione della lunghezza del legame. In questa serie la forza acida dipende dall'elettronegatività dell'atomo centrale e dal numero di atomi di ossigeno presenti.

Per gli ossiacidi contenenti lo stesso numero di atomi di ossigeno, la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività del non metallo



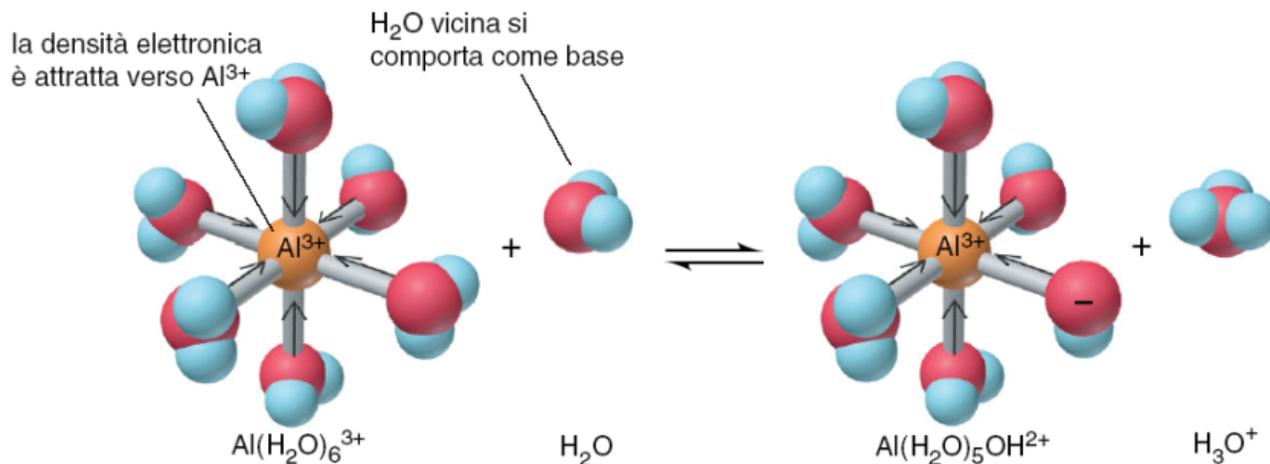
Per gli ossiacidi contenenti un diverso numero di atomi di ossigeno, la forza acida aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno



- Forza degli acidi negli ioni metallici idrati

Le soluzioni acquose di alcuni ioni metallici idrati sono acide.

Questo vale per ioni metallici piccoli e molto carichi perché in questo caso l'elevata carica positiva dello ione metallico polarizza il legame OH delle molecole di acqua legate al metallo.



Ione libero	Ione idrato	K_a
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})$	6×10^{-3}
Sn^{2+}	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	4×10^{-4}
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})$	1×10^{-4}
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})$	1×10^{-5}
Be^{2+}	$\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}(\text{aq})$	4×10^{-6}
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	3×10^{-8}
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	3×10^{-8}
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	1×10^{-9}
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	2×10^{-10}
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$	1×10^{-10}

FORZA DELL'ACIDO

Gli ioni idrati dei metalli alcalini non sono acidi

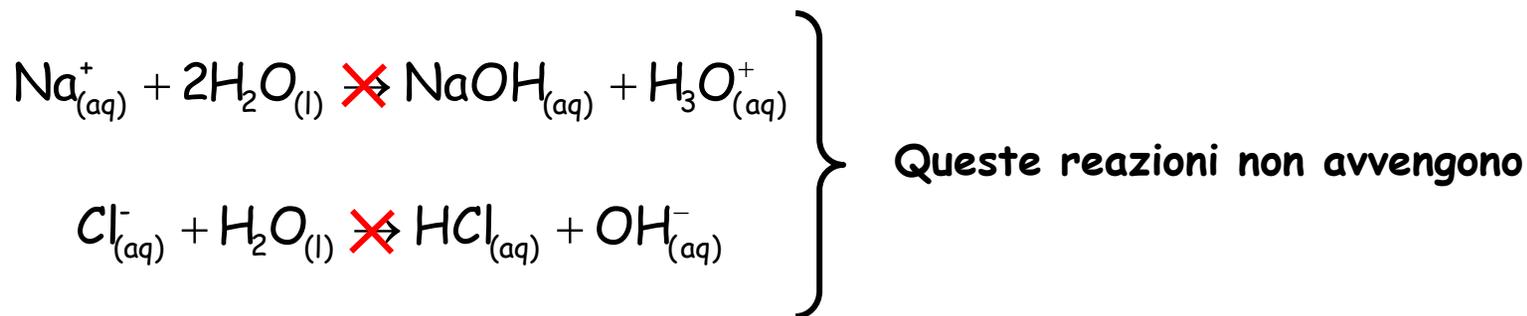
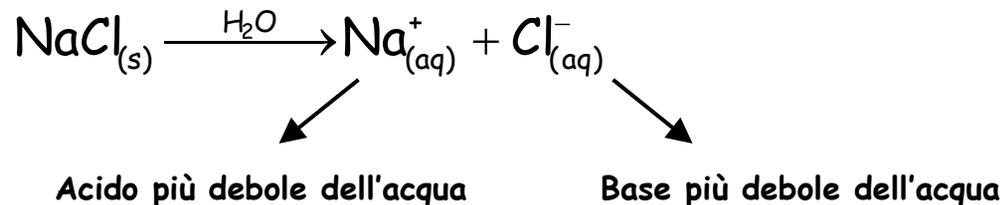
Proprietà acido-base delle soluzioni contenenti sali

E' importante prevedere se il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo un sale in acqua è acido, basico o neutro. Ovviamente, questo dipende dalle proprietà acido-base degli ioni costituenti il sale.

- Sali che portano a soluzioni neutre

Un sale costituito **dall'anione di un acido forte** e dal **catione di una base forte** non modifica il pH del solvente. Infatti entrambe queste specie sono acidi e basi più deboli dell'acqua e quindi non sono in grado di strapparne o cederne un protone.

Esempio:

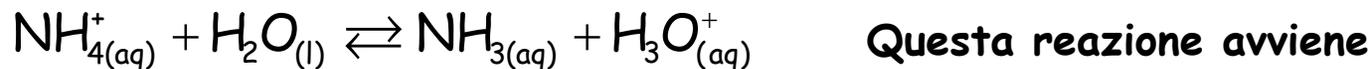
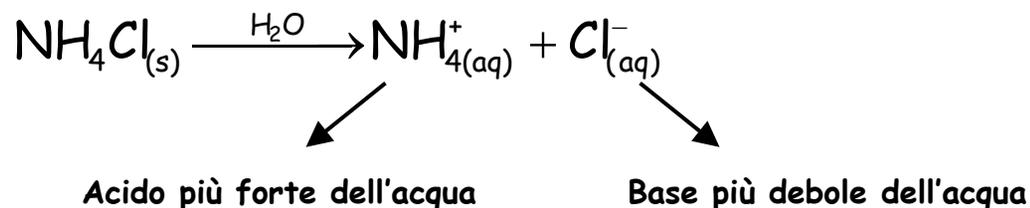


Sali formati da: Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- e Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}

- Sali che portano a soluzioni acide

Un sale costituito dall'anione di un acido forte e dal catione di una base debole diminuisce il pH della soluzione poiché il catione di una base debole si comporta da acido debole nei confronti dell'acqua.

Esempio:



Sali formati da: NH_4^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , ... e Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^-

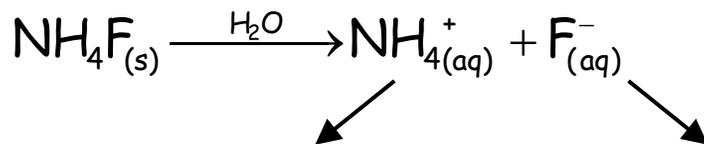
Riassumendo:

Soluzione salina (esempi)	pH	Natura degli ioni	Ione che reagisce con l'acqua
Neutra [NaCl, KBr, Ba(NO ₃) ₂]	7,0	Catione di base forte Anione di acido forte	Nessuno
Acida (NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , CH ₃ NH ₃ Br)	<7,0	Catione di base debole Anione di acido forte	Catione
Acida [Al(NO ₃) ₃ , CrCl ₃ , FeBr ₃]	<7,0	Catione piccolo, di carica elevata Anione di acido forte	Catione
Acida (NaH ₂ PO ₄ , KHSO ₄ , NaHSO ₃)	<7,0	Catione di base forte Primo anione di acido	Anione
Basica (CH ₃ COONa, KF, Na ₂ CO ₃)	>7,0	Catione di base forte Anione di base debole	Anione

- Sali di **cationi di basi deboli e anioni di acidi deboli**

In questo caso i due ioni si comportano da acidi e basi deboli e il pH risultante dipenderà dalla loro forza relativa.

Esempio:

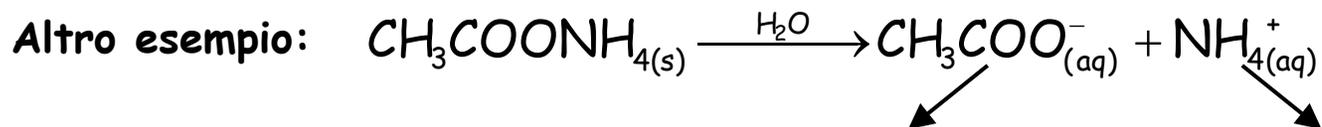


Acido più forte dell'acqua

Base più forte dell'acqua

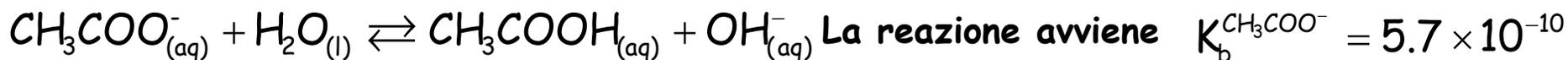


In questo caso il pH è acido



Acido più forte dell'acqua

Base più forte dell'acqua



In questo caso il pH è neutro

Sali formati da: CH_3COO^- , F^- , CO_3^{2-} , ClO^- , CN^- , ... e NH_4^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , ...

Effetto di livellamento

In acqua tutti gli acidi formano ioni H_3O^+ e le basi ioni OH^- .

In acqua gli acidi e le basi forti sono "egualmente" forti perché reagiscono completamente. In altre parole, la forza acida di HI , HBr e HCl è uguale poiché queste tre sostanze in acqua reagiscono completamente e non è possibile valutare differenze nella forza acida di queste sostanze.

Il risultato di ciò è che l'acido e la base più forti che possono esistere in acqua sono H_3O^+ e OH^- perché dell'acido o della base di partenza non c'è più traccia.

L'acqua agisce perciò da **livellante** della forza acida e basica.

Per discriminare tra la forza acida di acidi forti bisogna osservarli in un solvente meno basico (per esempio acido acetico):



Aumento di K

Per discriminare tra la forza basica di basi forti bisogna osservarli in un solvente meno acido (per esempio NH_3 liquida)

Acidi e Basi: modello di Lewis

Il modello di Lewis definisce una sostanza acida o basica in virtù della sua capacità di accettare o donare un doppietto elettronico.

Un **acido** secondo Lewis è una specie che **accetta** una coppia di elettroni

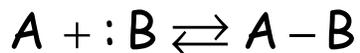
Una **base** secondo Lewis è una specie che **dona** una coppia di elettroni

La definizione di base prevede la presenza di una coppia di elettroni disponibili, caratteristica già posseduta dalle basi secondo Brønsted-Lowry.

Il modello di Lewis espande invece notevolmente la classe degli acidi.

Composti come CO_2 o BCl_3 o Cu^{2+} che non possono essere considerati acidi secondo Brønsted-Lowry a causa della mancanza di H, sono invece acidi di Lewis.

Una tipica reazione acido-base secondo Lewis coinvolge la formazione di un addotto con la formazione di un legame covalente tra la base e l'acido:

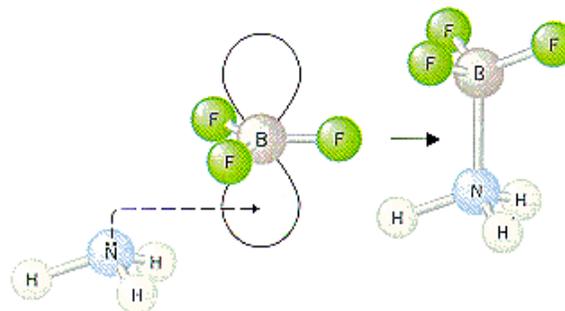
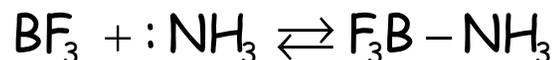


Lo ione H^+ , la particella ceduta da ogni acido di Brønsted-Lowry, è un acido di Lewis.

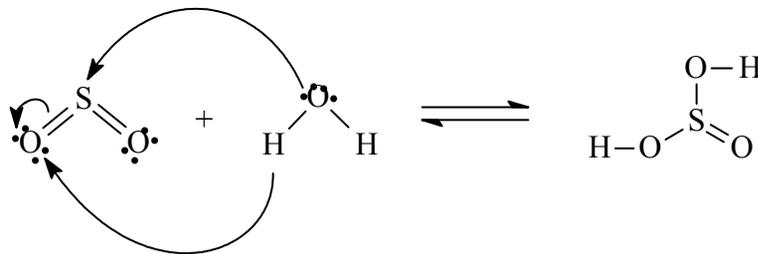
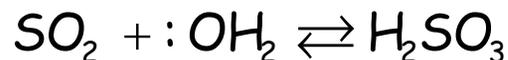
- Acidi di Lewis

Sono specie caratterizzate dalla presenza di orbitali vuoti disponibili a formare un legame covalente.

Tra questi troviamo molecole carenti di elettroni (ad esempio gli alogenuri del B e dell'Al come BF_3 , AlCl_3 ,...)



molecole che contengono legami multipli polari (SO_2 , CO_2 , NO_2 , Cl_2O_3 ,...)



cationi metallici, secondo Brønsted-Lowry alcuni ioni metallici idrati sono acidi, secondo Lewis la stessa idratazione del metallo è una reazione acido-base e lo ione idrato è l'addotto.



Tipici addotti di Lewis sono i composti di coordinazione.

Soluzioni tampone

Le soluzioni tampone sono di fondamentale importanza per il mantenimento degli equilibri a livello ambientale e biologico. Il pH è un parametro importantissimo ed è altrettanto importante il suo controllo.

Una soluzione tampone è un sistema acido-base capace, entro certi limiti, di mantenere il valore del pH della soluzione costante e "insensibile" anche all'aggiunta di acidi e basi forti.

In altre parole, mentre l'aggiunta di una certa quantità di un acido o di una base in una soluzione non tamponata è in grado di modificare significativamente il pH, in una soluzione tampone la variazione di pH è minima.

Caratteristica comune a tutti i sistemi tampone acido-base è la presenza in soluzione di concentrazioni non piccole e simili dei due componenti di una coppia acido-base coniugata.

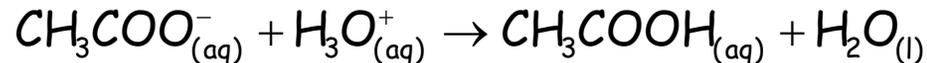
Per esempio, una soluzione contenente una miscela di acido acetico e della sua base coniugata acetato è una soluzione tampone.

- Come funzione un tampone?

La presenza di concentrazioni non piccole e simili tra di loro di un acido e della sua base coniugata impedisce che l'aggiunta di un acido o di una base forte modifichi sostanzialmente il pH. Il motivo è dovuto al fatto che l'acido e la base aggiunti vengono consumati dalla coppia acido-base coniugata e quindi non vanno a modificare, se non in minima parte, il pH della soluzione.

Esempio: tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

A seguito dell'aggiunta di una piccola quantità di acido (H_3O^+), l'acido viene consumato dalla base acetato:

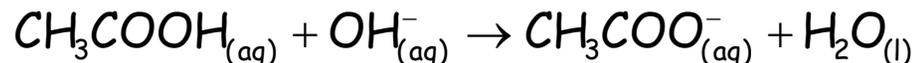


La costante di equilibrio di questa reazione:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a^{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^4$$

è così elevata da poterla considerare completa. Quindi l' H_3O^+ aggiunto viene consumato completamente.

A seguito dell'aggiunta di una piccola quantità di una base (OH^-), la base consumata dall'acido acetico:

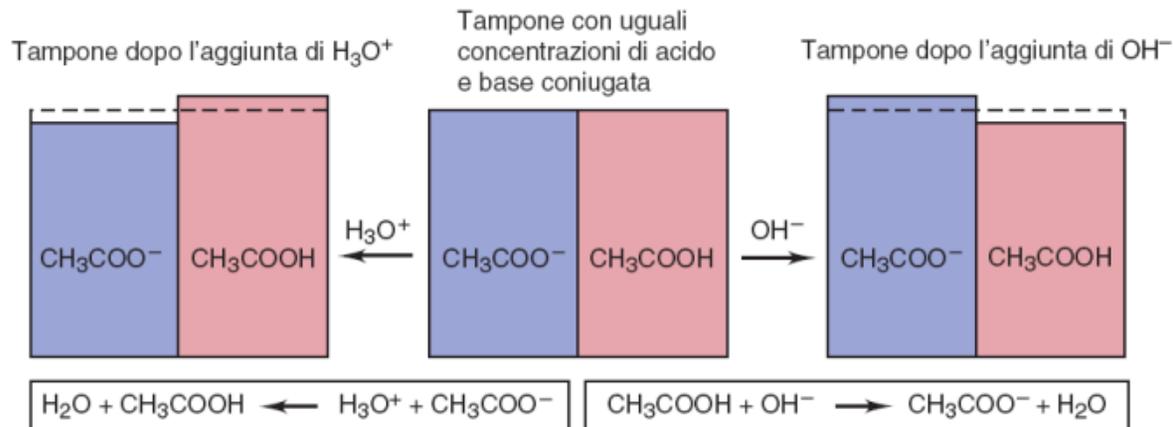


La costante di equilibrio di questa reazione:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b^{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1}{5.55 \times 10^{-10}} = 1.8 \times 10^9$$

è così elevata da poterla considerare completa. Quindi l' OH^- aggiunto viene consumato completamente.

Il pH della soluzione tampone diminuisce leggermente a seguito dell'aggiunta dell'acido e aumenta leggermente a seguito dell'aggiunta della base perché l'acido aumenta la concentrazione dell'acido acetico e la base aumenta la concentrazione della base acetato.



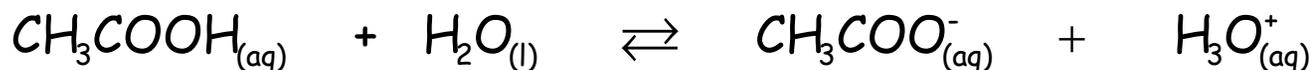
Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da CH_3COOH 0.5 M e CH_3COONa 0.5 M. Calcolare inoltre come varia il pH di tale soluzione se a 400 mL di tampone vengono aggiunti:

a) 50 mL di una soluzione di HCl 0.5 M

b) 80 mL di una soluzione di NaOH 0.5 M

K_a per $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

Il pH della soluzione tampone può essere calcolato considerando l'equilibrio che coinvolge la coppia acido-base coniugata del tampone:



Inizio	0.5	0.5	/
---------------	-----	-----	---

Reazione	- x	x	x
-----------------	-----	---	---

Equilibrio	(0.5 - x)	(0.5 + x)	x
-------------------	-----------	-----------	---

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5 + x) \times x}{(0.5 - x)}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5 + x) x}{(0.5 - x)}$$

Per semplicità si assume che la concentrazione x sia trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale dell'acido e della base coniugata.

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5) x}{(0.5)} \longrightarrow x = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{trascurabile rispetto a 0.5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Notare che il pH della soluzione di un tampone dipende dal valore della K_a dell'acido e dal rapporto tra la concentrazione dell'acido e della base coniugata:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Quando le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sono uguali (come in questo caso), $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ e il pH del tampone corrisponde alla $\text{p}K_a$ dell'acido.

a) Come varia il pH a seguito dell'aggiunta di 50 mL di HCl 0.5 M a 400 mL di tampone?

L'HCl è un acido forte completamente dissociato in acqua. La sua concentrazione iniziale è:

$$[\text{HCl}]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.05 \times 0.5}{0.45} = 0.055$$

	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightarrow	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Inizio	0.055				/		/
Reazione	-0.055				0.055		0.055
Fine	/				0.055		0.055

L' H_3O^+ prodotto dall'acido viene consumato dalla base del tampone (reazione completa)

Le concentrazioni iniziali della coppia acido-base del tampone dopo l'aggiunta di HCl sono diminuite per l'effetto di diluizione:

$$[CH_3COOH]_0 = [CH_3COO^-]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.4 \times 0.5}{0.45} = 0.444$$

	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$+$	$H_3O^+_{(aq)}$	\rightarrow	$CH_3COOH_{(aq)}$	$+$	$H_2O_{(l)}$
Inizio	0.444		0.055		0.444		
Reazione	-0.055		-0.055		0.055		
Fine	0.389		/		0.499		

A seguito di questa reazione, l'acido aggiunto è stato consumato e le concentrazioni della coppia acido-base coniugata del tampone si sono modificate leggermente. Come conseguenza anche il pH sarà leggermente diverso:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.499}{0.389} = 2.31 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2.31 \times 10^{-5}) = 4.63$$

b) Come varia il pH a seguito dell'aggiunta di 80 mL di NaOH 0.5 M a 400 mL di tampone?

NaOH è una base forte completamente dissociata in acqua. La sua concentrazione iniziale è:

$$[\text{NaOH}]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.08 \times 0.5}{0.48} = 0.083$$

	$\text{NaOH}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightarrow	$\text{Na}^+_{(aq)}$	+	$\text{OH}^-_{(aq)}$
Inizio	0.083				/		/
Reazione	-0.083				0.083		0.083
Fine	/				0.083		0.083

L'OH⁻ prodotto dalla base viene consumato dall'acido del tampone (reazione completa)

Le concentrazioni iniziali della coppia acido-base del tampone dopo l'aggiunta di NaOH sono diminuite per l'effetto di diluizione:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.4 \times 0.5}{0.48} = 0.417$$

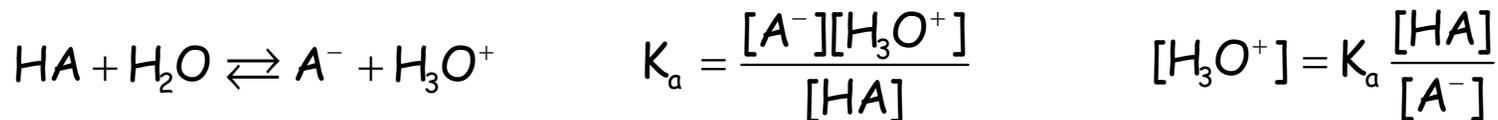
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	+	$\text{OH}^-_{(aq)}$	→	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Inizio	0.417		0.083		0.417		
Reazione	-0.083		-0.083		0.083		
Fine	0.334		/		0.5		

A seguito di questa reazione, la base aggiunta è stata consumata e le concentrazioni della coppia acido-base coniugata del tampone si sono modificate leggermente. Come conseguenza anche il pH sarà leggermente diverso:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.334}{0.5} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.91$$

Un modo ancora più semplice per calcolare il pH di una soluzione tampone consiste nell'utilizzare **l'equazione di Henderson-Hasselbalch** che deriva da un semplice riarrangiamento della costante di dissociazione dell'acido del tampone:



$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acido]}$$

Nell'esercizio precedente:

inizio

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.5}{0.5} = 4.74$$

dopo l'aggiunta di acido

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.389}{0.499} = 4.63$$

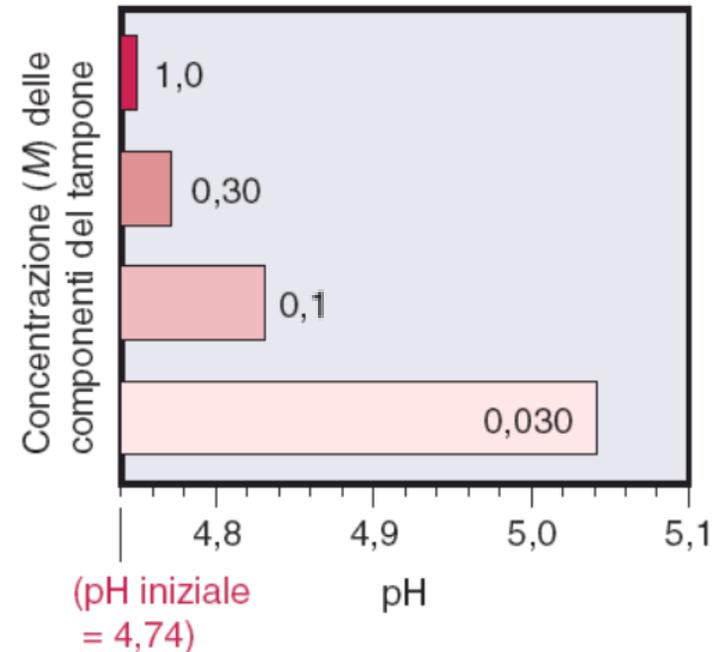
dopo l'aggiunta di base

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.5}{0.334} = 4.91$$

L'equazione di Henderson-Hasselbalch è importante per identificare le proprietà principali di un tampone: il **potere tamponante** e il **campo tamponante**.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

- Il potere tamponante dipende dalle concentrazioni assolute dell'acido e della base coniugata. A parità di rapporto $[\text{base}]/[\text{acido}]$, il potere tamponante aumenta all'aumentare delle concentrazioni. Il grafico riporta la variazione di pH provocata dall'aggiunta di una base in tamponi a diversa concentrazione. Inoltre, il potere tamponante è massimo quando le concentrazioni della coppia acido-base coniugata sono uguali, cioè quando $\text{pH} = \text{pK}_a$



- Il campo tamponante è l'intervallo di pH in cui il tampona agisce con efficacia. L'azione tampone copre un intervallo di pH pari a:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

che significa che il tampona funziona ancora per valori del rapporto $[\text{base}]/[\text{acido}]$ che vanno da 10 a 0.1.

Preparazione di un tampone

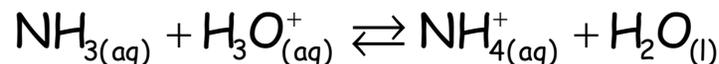
Si può suddividere in 5 fasi:

- 1) Scegliere la coppia acido-base coniugata. La scelta dipende principalmente dal valore di pH che si vuole tamponare. Bisogna scegliere una coppia il cui valore di pK_a sia il più vicino possibile al pH desiderato.
- 2) Calcolare il rapporto delle concentrazioni delle componenti acido-base del tampone.
- 3) Scegliere la concentrazione assoluta del tampone (più è elevata, maggiore è il potere tamponante).
- 4) Preparare il tampone. Ci sono tre possibilità:
 - a) si miscelano quantità opportune dell'acido e della base coniugata (esempio acido acetico e acetato di sodio)
 - b) si aggiunge all'acido coniugato un difetto di base forte in modo da formare in soluzione la quantità desiderata di base coniugata (esempio aggiunta di un difetto di NaOH ad una soluzione di acido acetico)
 - c) si aggiunge alla base coniugata un difetto di acido forte in modo da formare in soluzione la quantità desiderata di acido coniugato (esempio aggiunta di un difetto di HCl ad una soluzione di acetato di sodio)
- 5) Aggiustare il pH della soluzione tampone.

Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 515 mL di una soluzione di ammoniaca 0.21 M con 130 mL di una soluzione di HCl 0.14 M.

(K_b ammoniaca = 1.8×10^{-5})

La reazione che avviene miscelando le due soluzioni è quella tra una base debole (NH_3) e l' H_3O^+ liberato dall'acido forte (HCl):



La costante di equilibrio della reazione è:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_b^{\text{NH}_3}}{K_w} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-14}} = 1.8 \times 10^9$$

quindi la reazione è completa.

Le concentrazioni iniziali di NH_3 e H_3O^+ sono:

$$[\text{NH}_3]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.515 \times 0.21}{0.645} = 0.168$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.130 \times 0.14}{0.645} = 0.028$$

	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	\rightarrow	$\text{NH}_{4(\text{aq})}^+$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Inizio	0.168		0.028		/		
Reazione	-0.028		-0.028		0.028		
Fine	0.14		/		0.028		

A questo punto nella soluzione ci sono concentrazioni rilevanti della coppia acido-base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. La soluzione sar  percio tamponata.

Se si usa l'equazione di Hendersson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \quad K_a^{\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_b^{\text{NH}_4^+}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.55 \times 10^{-10}$$

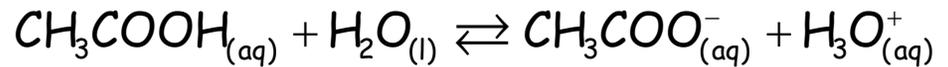
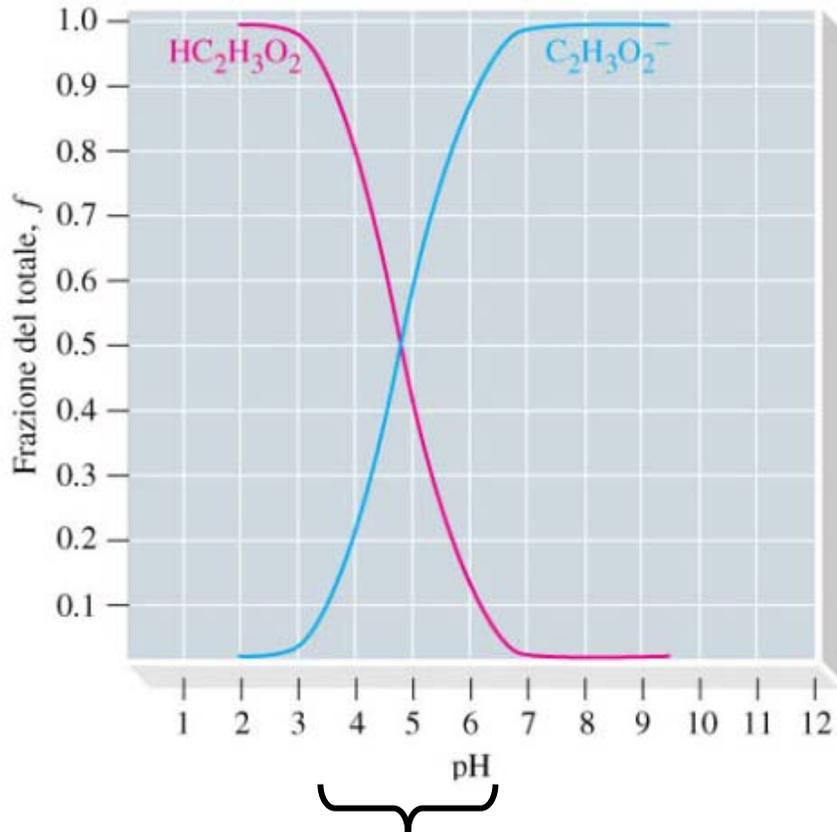
$$\text{pK}_a = -\log(5.55 \times 10^{-10}) = 9.25$$

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{0.14}{0.028} = 9.95$$

Diagrammi di speciazione

Sono importanti perché permettono di evidenziare la variazione della concentrazione di un acido o di una base in funzione del pH della soluzione.

Esempio: diagramma di speciazione della coppia acido acetico/acetato.



a $\text{pH} < 3$ è presente il solo CH_3COOH

a $\text{pH} > 7$ è presente il solo CH_3COO^-

a $\text{pH} = \text{pK}_a$ (4.74) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

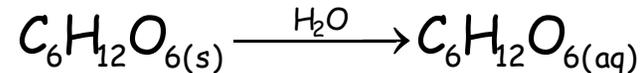
intervallo di pH in cui agisce il
tamponamento acido acetico/acetato

Equilibri di precipitazione/dissoluzione

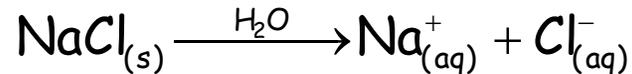
Sono gli equilibri che riguardano le reazioni di dissoluzione di solidi ionici in acqua.

Quando un solido si scioglie in acqua libera i suoi componenti:

- solidi molecolari liberano molecole (es. zuccheri)

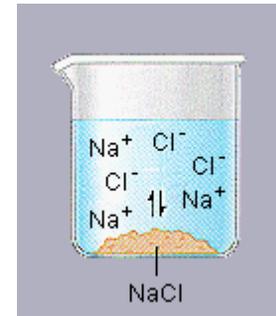
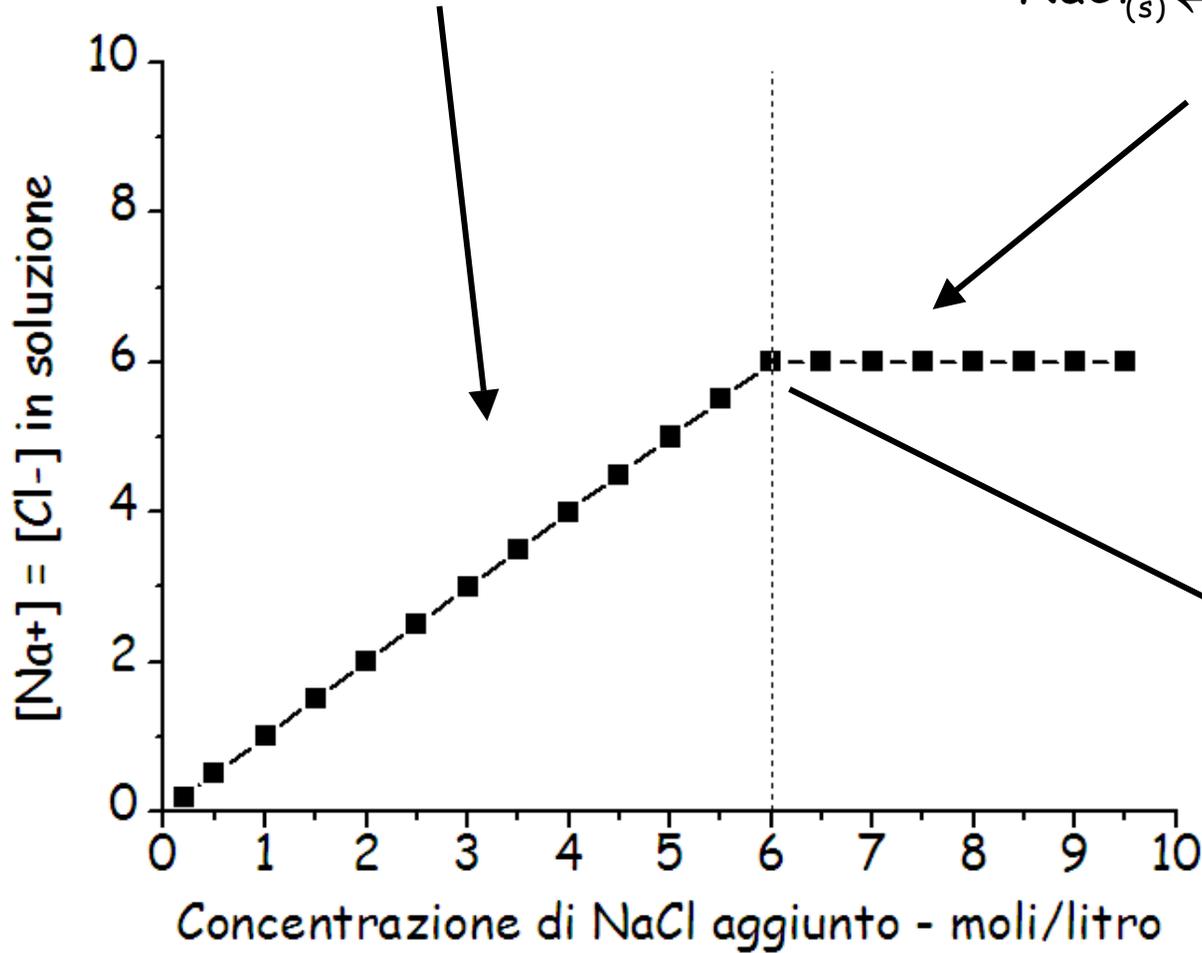
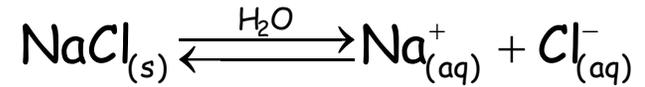
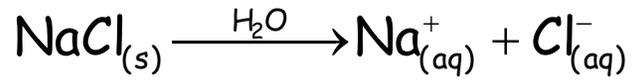


- solidi ionici liberano gli ioni costituenti



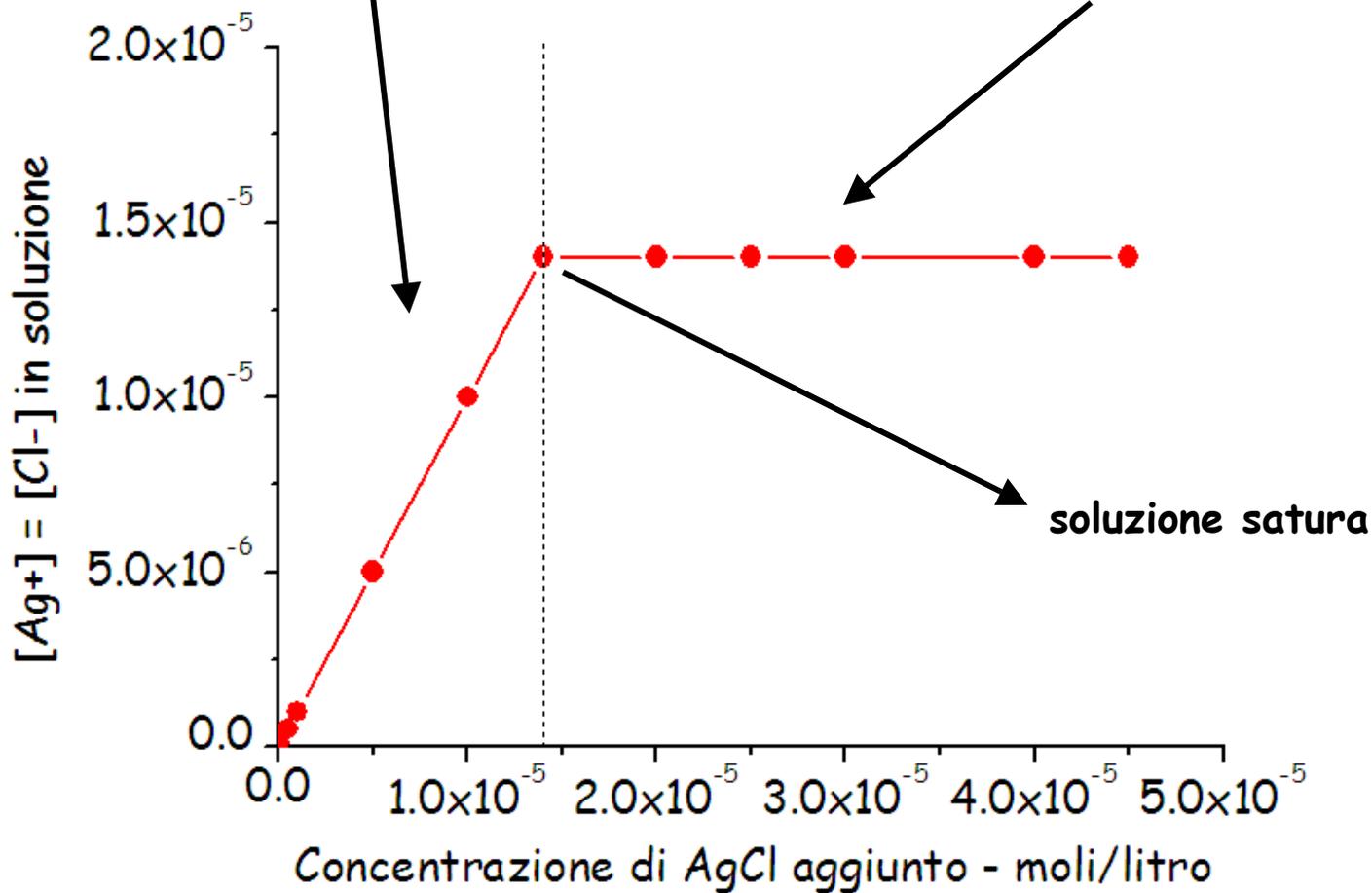
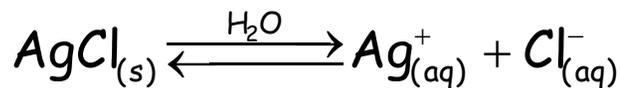
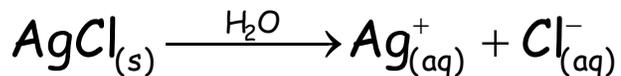
Quando si aggiunge un solido in un dato volume di acqua inizialmente il solido si scioglie, ma ad un certo punto continuando l'aggiunta, il solido non si scioglie più e il sistema diventa eterogeneo. Una soluzione contenente il solido è detta **soluzione satura**. La massima quantità di solido che può essere sciolta in acqua è detta **solubilità** e dipende fortemente dalla natura chimica del solido.

In una soluzione satura si realizza un'equilibrio dinamico tra il solido ed i costituenti solubili in soluzione.



soluzione satura

La solubilità di NaCl in acqua a 25°C è di circa 6 moli/litro.



La solubilità di AgCl in acqua a 25°C è di circa 1.4×10^{-5} moli/litro.

Regola generale:

- Si definisce **solubile** un composto la cui solubilità è superiore a 0.1 moli/litro.
- Si definisce **poco solubile** o **insolubile** un composto la cui solubilità è inferiore a 0.001 moli/litro.
- Si definisce **parzialmente solubile** un composto la cui solubilità è compresa tra i due limiti precedenti.

Non è possibile stabilire dei criteri teorici per prevedere a priori la solubilità di un solido ionico.

Osservando i valori di solubilità di una serie di sali è possibile stabilire delle regole generali per classificare i solidi ionici come solubili o insolubili in funzione degli ioni costituenti.

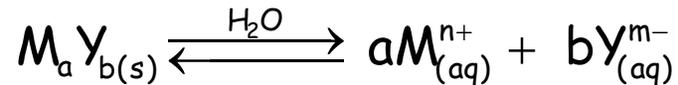
Sali solubili:

- quelli contenenti i cationi Na^+ , K^+ e NH_4^+ .
- quelli contenenti l'anione NO_3^- .
- gli alogenuri Cl^- , Br^- e I^- sono generalmente solubili ad eccezione di quelli di Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ e Cu^+ .
- i solfati SO_4^{2-} sono generalmente solubili ad eccezione di BaSO_4 , SrSO_4 e PbSO_4 , mentre Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 e CaSO_4 sono parzialmente solubili.

Sali insolubili:

- i solfuri (S^{2-}) sono generalmente insolubili ad eccezione di Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, MgS , CaS , SrS e BaS .
- gli ossidi (O^{2-}) sono generalmente insolubili ad eccezione di Na_2O , K_2O , SrO e BaO che sono solubili e CaO che è parzialmente solubile.
- gli idrossidi (OH^-) sono generalmente insolubili ad eccezione di NaOH , KOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ che sono solubili e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che è parzialmente solubile.
- i cromati (CrO_4^{2-}) sono generalmente insolubili ad eccezione di Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e MgCrO_4 .
- i fosfati (PO_4^{3-}) ed i carbonati (CO_3^{2-}) sono generalmente insolubili ad eccezione dei sali di Na^+ , K^+ e NH_4^+ .

Per un sale insolubile in una soluzione satura è presente il seguente equilibrio:



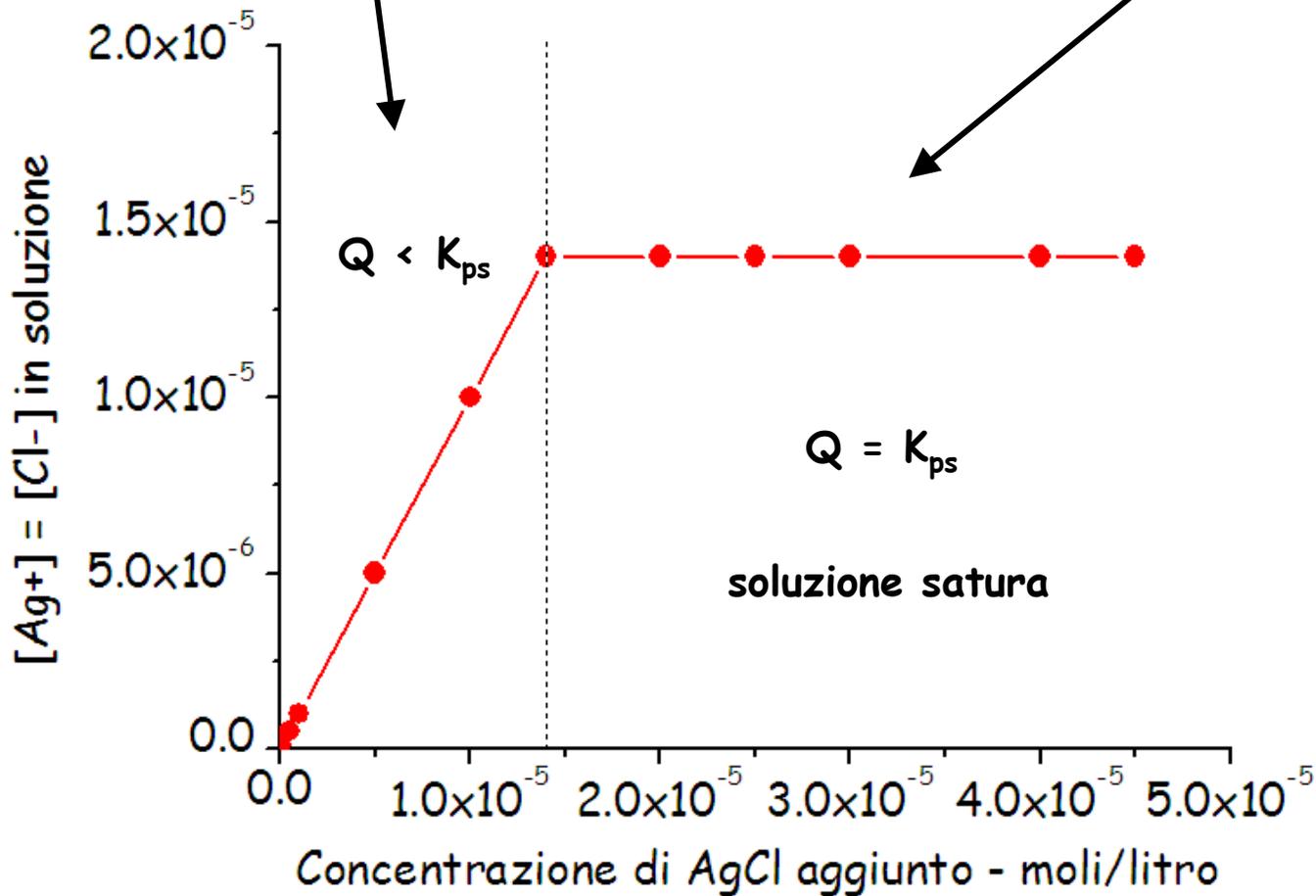
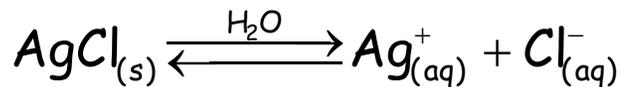
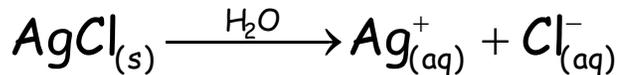
che è caratterizzato dalla seguente costante di equilibrio, detta **prodotto di solubilità, K_{ps}** :

$$K_{ps} = [M^{n+}]^a [Y^{m-}]^b$$

come tutte le costanti di equilibrio, K_{ps} dipende solo dalla temperatura.

Oltre a definire il prodotto degli ioni in soluzione in equilibrio con il solido indisciolto, il K_{ps} fornisce un'altra informazione utile:

- quando il prodotto delle concentrazioni degli ioni disciolti è inferiore al K_{ps} (cioè $Q < K_{ps}$) la soluzione non è satura e il composto insolubile non precipita.
- quando $Q = K_{ps}$ (o $Q > K_{ps}$) il composto insolubile precipita.



Il precipitato si forma (soluzione satura) solo se $Q = K_{ps}$.

Prodotto di solubilità (K_{ps}) e solubilità (s)

Prodotto di solubilità e solubilità sono due grandezze diverse, ma correlate.

La solubilità (s) indica la massima concentrazione di un composto che si può sciogliere in acqua. Di norma è espressa in moli/litro (M).

La solubilità di un composto dipende da numerosi fattori tra i quali la temperatura e la composizione chimica della soluzione (pH, presenza di specie che possono perturbare l'equilibrio di dissoluzione).

Il prodotto di solubilità è una costante di equilibrio e dipende dalla sola temperatura (indipendente dal pH e dalla composizione chimica della soluzione).

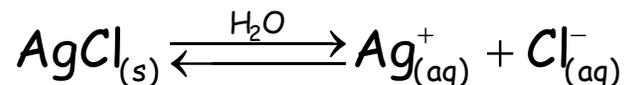
K_{ps} ed s sono correlate.

La solubilità dipende dal K_{ps} (non il contrario).

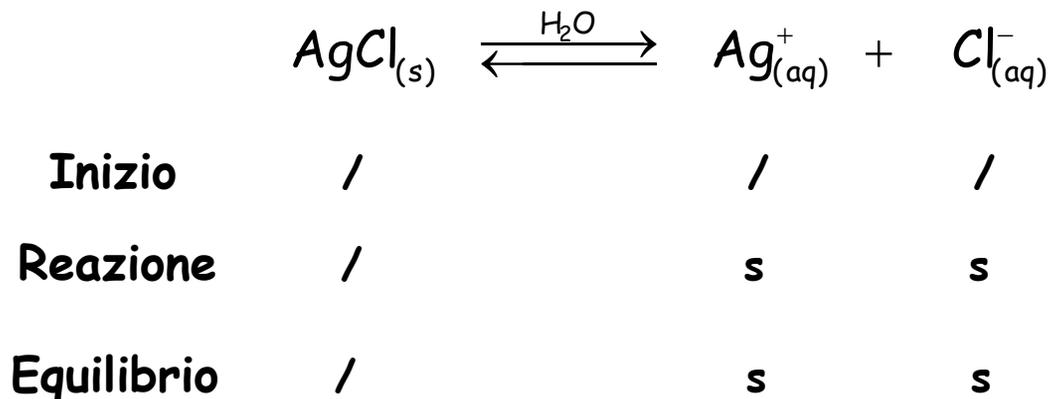
La relazione tra K_{ps} e solubilità dipende dalla stechiometria del solido ionico cioè dal rapporto tra il numero di cationi e il numero di anioni del sale.

- Sali insolubili con stechiometria 1:1

Esempio:



La quantità di sale che si dissocia corrisponde alla solubilità del sale:



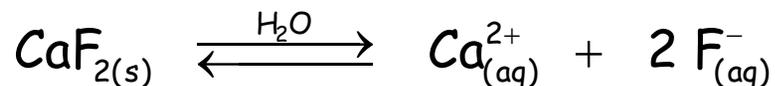
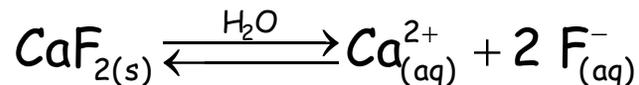
$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) \times (s) = s^2$$

$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10} \quad s = \sqrt{K_{ps}^{\text{AgCl}}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

In generale per sali con stechiometria 1:1: $s = \sqrt{K_{ps}}$

- Sali insolubili con stechiometria 2:1 o 1:2

Esempio:



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	2 s
Equilibrio	/	s	2 s

$$K_{ps}^{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = (s) \times (2s)^2 = 4s^3$$

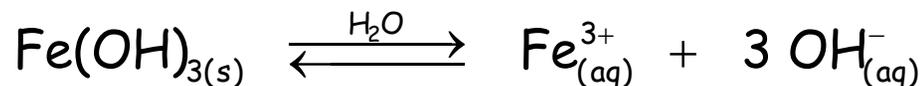
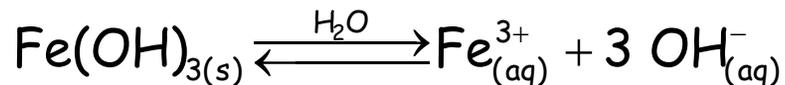
$$K_{ps}^{\text{CaF}_2} = 3.2 \times 10^{-11} \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}^{\text{CaF}_2}}{4}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/litro}$$

In generale per sali con stechiometria 2:1 o 1:2:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

- Sali insolubili con stechiometria 3:1 o 1:3

Esempio:



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	3 s
Equilibrio	/	s	3 s

$$K_{ps}^{\text{Fe(OH)}_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^3 = (s) \times (3s)^3 = 27s^4$$

$$K_{ps}^{\text{Fe(OH)}_3} = 1.6 \times 10^{-39} \quad s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}^{\text{Fe(OH)}_3}}{27}} = 8.77 \times 10^{-11} \text{ mol/litro}$$

In generale per sali con stechiometria 3:1 o 1:3:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

Per poter definire se un sale è più o meno solubile di un altro è possibile sulla base dei valori dei loro K_{ps} .

Se i sali hanno la stessa stechiometria, il sale meno solubile sarà quello con il valore di K_{ps} più piccolo.

$$K_{ps}^{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10} \quad K_{ps}^{AgBr} = 5.0 \times 10^{-13} \quad K_{ps}^{AgI} = 8.3 \times 10^{-17}$$

$$s^{AgCl} > s^{AgBr} > s^{AgI}$$

Se i sali hanno diversa stechiometria, allora la solubilità deve essere calcolata dal valore di K_{ps} .

$$K_{ps}^{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$$



$$s = \sqrt{K_{ps}^{AgCl}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

$$K_{ps}^{CaF_2} = 3.2 \times 10^{-11}$$



$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}^{CaF_2}}{4}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/litro}$$

$$s^{CaF_2} > s^{AgCl}$$

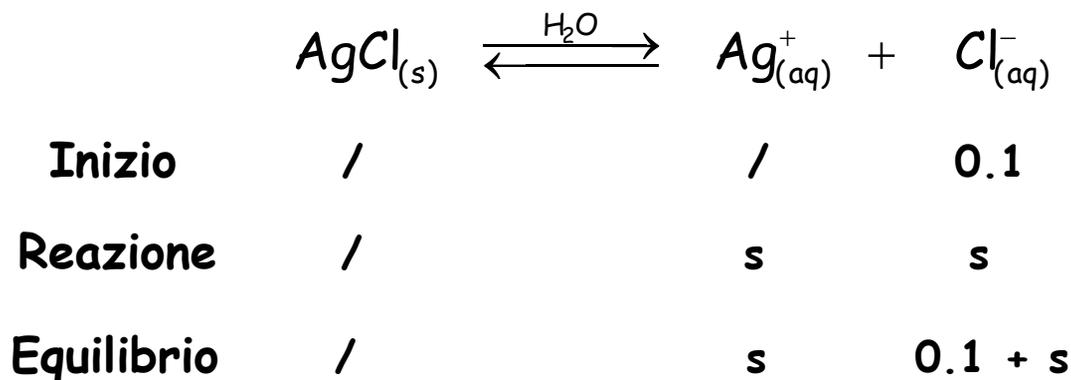
Fattori influenzanti la solubilità: effetto dello ione in comune

La solubilità di un sale può essere notevolmente influenzata per effetto dello **ione in comune**.

Questo effetto non è altro che un applicazione del principio di Le Chatelier.

Se nella soluzione satura di un sale insolubile è presente uno ione in comune con quelli del sale disciolto, la solubilità del sale diminuisce.

Esempio: calcolare la solubilità di AgCl in una soluzione 0.1 M di NaCl.



$$K_{ps}^{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] = (s) \times (0.1 + s) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$s = \frac{K_{ps}^{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/litro}$$

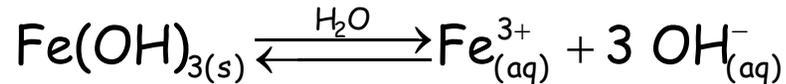
La solubilità in presenza di NaCl è diminuita di quasi 10000 volte

Fattori influenzanti la solubilità: effetto del pH

Il pH può influenzare in vario modo la solubilità di un sale.

Nel caso di idrossidi metallici insolubili, una variazione di pH influenza direttamente la concentrazione degli ioni OH^- che sono una delle specie disciolte.

Esempio:

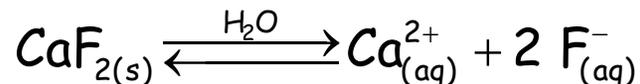


In questo caso un aumento di pH determinando un aumento della concentrazione di ione OH^- provocherà una diminuzione di solubilità per effetto dello ione in comune. **Gli idrossidi sono meno solubili aumentando il pH.**

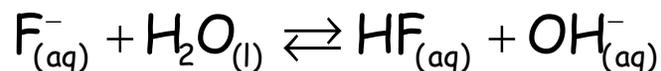
Se però si aggiunge un acido, questi andrà a neutralizzare l' OH^- diminuendone la concentrazione. Per effetto del principio di Le Chatelier, se OH^- viene rimosso l'equilibrio di dissoluzione si sposterà verso destra. **Gli idrossidi sono più solubili diminuendo il pH.**

Il pH può influenzare la solubilità di qualunque sale i cui ioni disciolti siano acidi o basi deboli.

Esempio:

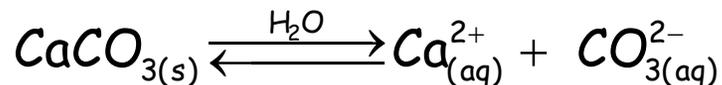


In questo caso lo ione F^- è una base debole che in acqua è in equilibrio con il suo acido coniugato HF:



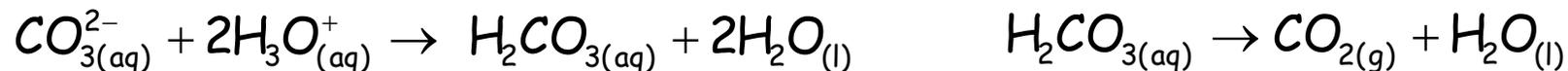
A pH acidi è favorita la specie HF che si forma consumando la specie F^- che viene perciò rimossa dall'equilibrio di dissoluzione. A pH acidi la solubilità di CaF_2 aumenta.

Un altro esempio:



Anche in questo caso lo ione CO_3^{2-} è una base debole.

Acidificando la soluzione:



La CO_2 gassosa abbandona il sistema spostando a destra gli equilibri. I carbonati sono molto più solubili a pH acido.

Precipitazione frazionata

La precipitazione frazionata è importante per separare ioni metallici diversi sfruttando la loro diversa solubilità nei confronti di uno specifico agente precipitante.

Esempio: si immagini di voler separare ioni Fe^{3+} e Mg^{2+} da una soluzione che li contiene. Consideriamo che la concentrazione dei due ioni in soluzione sia 0.1 M.

Gli idrossidi dei due metalli sono piuttosto insolubili:

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1.6 \times 10^{-39} \quad K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6.3 \times 10^{-10}$$

Per prima cosa potremmo calcolare la concentrazione di ioni OH^- necessaria per far precipitare i due metalli:

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1.6 \times 10^{-39} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1.6 \times 10^{-39}}{0.1}} = 2.52 \times 10^{-13}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.52 \times 10^{-13} \quad \text{pOH} = 12.6 \quad \text{pH} = 14 - 12.6 = 1.4$$

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 6.3 \times 10^{-10} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-10}}{0.1}} = 7.94 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 7.94 \times 10^{-5} \quad \text{pOH} = 4.1 \quad \text{pH} = 14 - 4.1 = 9.9$$

Quindi nella soluzione in esame lo ione Fe^{3+} inizierà a precipitare come idrossido a pH 1.4 mentre lo ione Mg^{2+} lo farà a un pH molto più elevato, 9.9. Il motivo è dovuto al fatto che $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è molto meno solubile di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e richiede una concentrazione molto più bassa di ioni OH^- per precipitare.

In altre parole, quando la concentrazione di OH^- è 2.52×10^{-13} M (necessaria per iniziare la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$) il quoziente di reazione per l'idrossido di Mg^{2+} è molto più piccolo del suo K_{ps} :

$$Q^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.1 \times (2.52 \times 10^{-13})^2 = 6.35 \times 10^{-27}$$

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6.3 \times 10^{-10} \quad \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ non precipita.}$$

E quale sarà la concentrazione degli ioni Fe^{3+} in soluzione quando il pH viene portato da 1.4 a 9.9 per far precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

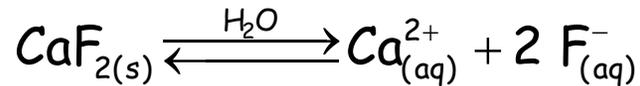
$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1.6 \times 10^{-39} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1.6 \times 10^{-39}}{(7.94 \times 10^{-5})^3} = 3.2 \times 10^{-27}$$

Quando inizia a precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tutto lo ione Fe^{3+} è già precipitato.

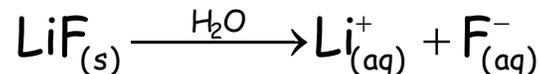
Esercizio: Calcolare quanti grammi di fluoruro di litio si devono aggiungere a 510 mL di una soluzione satura di fluoruro di calcio per ottenere una concentrazione di ioni Ca^{2+} pari a $3.4 \times 10^{-8} \text{ M}$.

($K_{ps} \text{CaF}_2: 3.2 \times 10^{-11}$)

L'equilibrio di dissoluzione è il seguente:

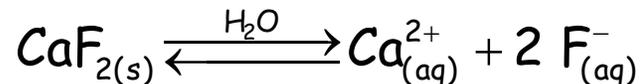


Il fluoruro di litio, LiF , è un sale solubile per cui in acqua si dissocia completamente nei suoi ioni costituenti:



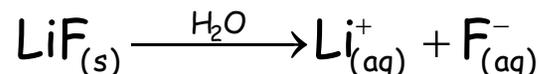
Lo ione F^{-} liberato da LiF andrà a perturbare la solubilità di CaF_2 per effetto dello ione in comune.

Qual è la concentrazione di ioni F^{-} necessaria affinché la concentrazione di ioni Ca^{2+} nella soluzione satura di CaF_2 sia $3.4 \times 10^{-8} \text{ M}$?



$$K_{ps}^{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 3.2 \times 10^{-11} \quad [\text{F}^{-}] = \sqrt{\frac{3.2 \times 10^{-11}}{3.4 \times 10^{-8}}} = 3.07 \times 10^{-2}$$

Lo ione F^{-} necessario verrà fornito dal sale solubile LiF .



Le moli di LiF necessarie sono uguali a quelle di F^{-} per cui:

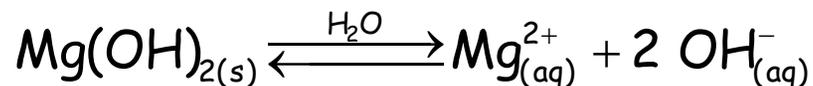
$$\text{moli LiF} = M \times V = 3.07 \times 10^{-2} \times 0.51 = 1.57 \times 10^{-2}$$

che corrispondono a:

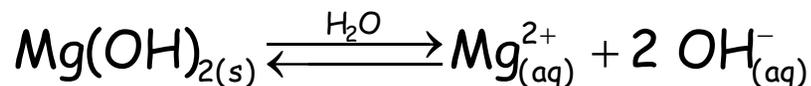
$$\text{grammi LiF} = \text{moli} \times \text{PM} = 1.57 \times 10^{-2} \times 25.94 = 0.41$$

Esercizio: Calcolare il K_{ps} dell'idrossido di magnesio(II), sapendo che il pH della sua soluzione satura vale 10.45.

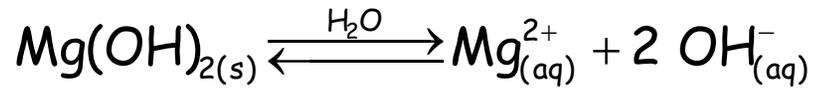
L'equilibrio di dissoluzione è il seguente:



In acqua pura (cioè in assenza di ioni in comune) le concentrazioni all'equilibrio sono le seguenti:



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	2 s
Equilibrio	/	s	2 s



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	2 s
Equilibrio	/	s	2 s

Il pH della soluzione satura (10.45) è definito dalla concentrazione degli ioni OH^- nella soluzione satura.

$$\text{pH} = 10.45 \quad \text{pOH} = 14 - 10.45 = 3.55 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Per calcolare il K_{ps} devo conoscere anche la concentrazione degli ioni Mg^{2+} nella soluzione satura:

$$K_{\text{ps}}^{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = \frac{2.82 \times 10^{-4}}{2} = 1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}}^{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1.41 \times 10^{-4} \times (2.82 \times 10^{-4})^2 = 1.12 \times 10^{-11}$$

Elettrochimica

È lo studio della relazione tra le trasformazioni chimiche e lavoro elettrico.

Viene studiata attraverso l'uso delle **celle elettrochimiche** che sono dispositivi in cui un processo chimico ossido-riduttivo (**reazione redox**) viene sfruttato per produrre o utilizzare energia elettrica.

In una reazione redox si realizza un movimento netto di elettroni tra i reagenti.

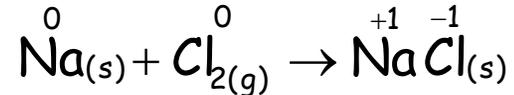
Una reazione redox è composta da due processi distinti che avvengono simultaneamente:

- l'**ossidazione**, che consiste nella **cessione** di elettroni
- la **riduzione**, che consiste nell'**acquisto** di elettroni

Il reagente che cede elettroni e **si ossida** è detto agente **riducente**, mentre il reagente che acquista elettroni e **si riduce** è detto agente **ossidante**.

Per poter identificare un processo redox e poterlo studiare quantitativamente è fondamentale valutare il **numero di ossidazione** (N.O.) di tutti gli elementi coinvolti nella reazione.

Esempio:



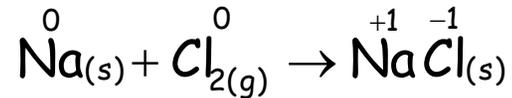
In una reazione redox i numeri di ossidazione degli elementi cambiano.

L'elemento che si **ossida** (cioè che cede elettroni) **aumenta** il N.O. (nella reazione il Na).

L'elemento che si **riduce** (cioè che acquista elettroni) **diminuisce** il N.O. (nella reazione il Cl₂).

La variazione del N.O. corrisponde al numero di elettroni che vengono scambiati e questo permette di bilanciare l'intero processo redox.

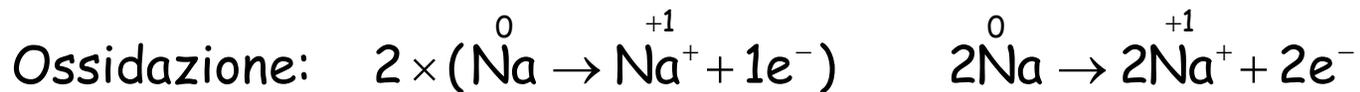
Il metodo di bilanciamento di una redox più utilizzato è quello delle semireazioni.



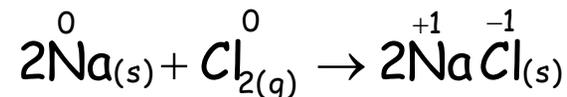
La reazione redox viene scomposta nei due processi (ossidazione e riduzione) che devono contenere gli elettroni scambiati ed essere bilanciati secondo massa e carica:



Nella reazione redox complessiva il numero degli elettroni ceduti dal riducente deve corrispondere a quello degli elettroni acquistati dall'ossidante (gli elettroni non vengono né creati né consumati).



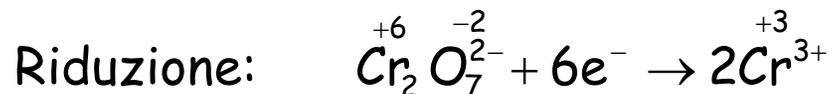
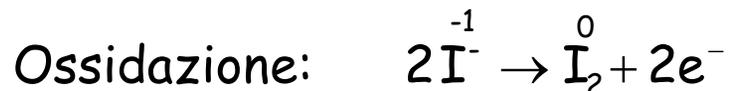
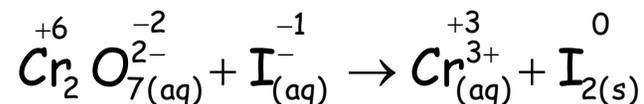
Le due semireazioni si sommano



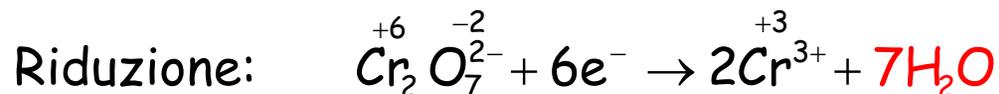
Bilanciamento redox con il metodo delle semireazioni

- 1) Scomporre la reazione redox in semireazioni indicanti i processi di riduzione e ossidazione.
- 2) Bilanciare le semireazioni; prima gli elementi che scambiano gli elettroni e poi eventualmente bilanciando ossigeno ed idrogeno (se presenti) utilizzando nel caso le specie H_2O , H^+ (o H_3O^+) o OH^- .
- 3) Moltiplicare le semireazioni bilanciate per i fattori necessari affinché nella reazione complessiva i reagenti scambino un numero uguale di elettroni.
- 4) Sommare le semireazioni e semplificare le specie chimiche uguali eventualmente presenti sia nei reagenti che nei prodotti.
- 5) Controllare il bilanciamento della reazione complessiva.

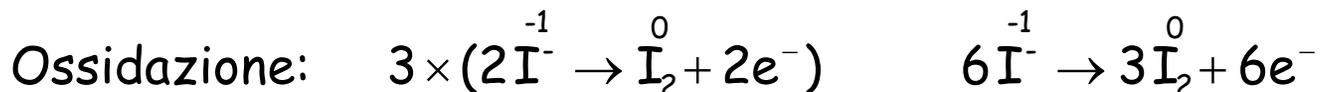
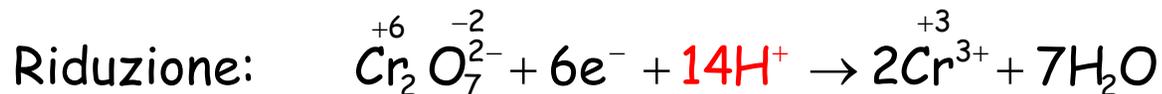
Esempio: Bilanciamento di una reazione redox in soluzione acida



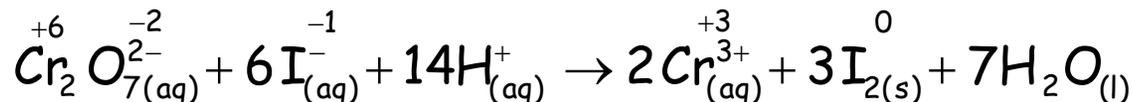
In questo caso però la semireazione di riduzione non è bilanciata per l'ossigeno...

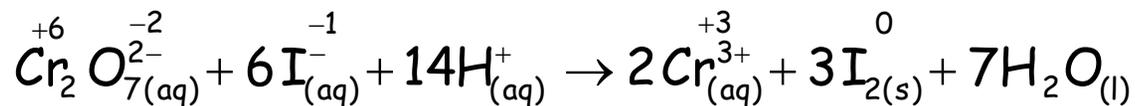


E ora bisogna bilanciare l'idrogeno senza modificare l'ossigeno...

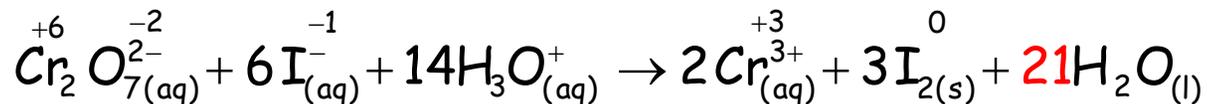


Somma delle semireazioni



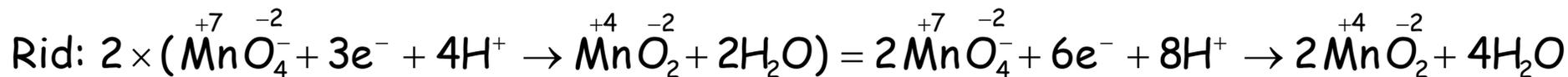
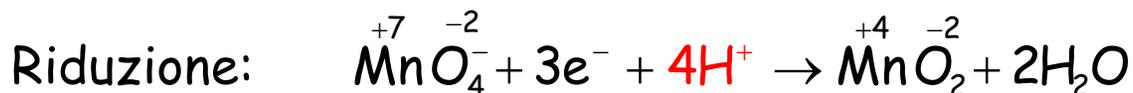
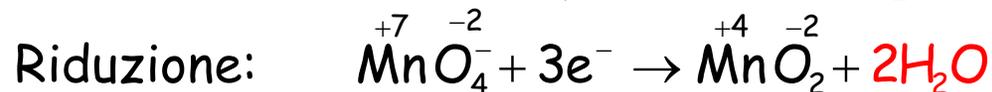
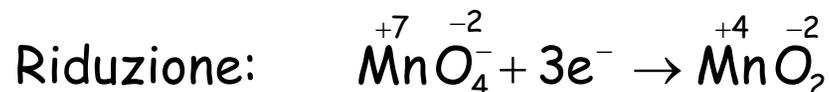
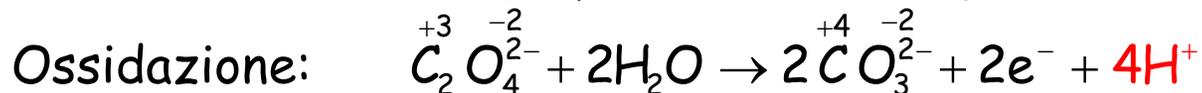
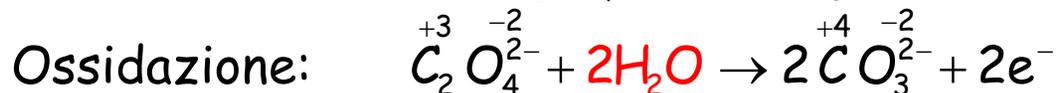
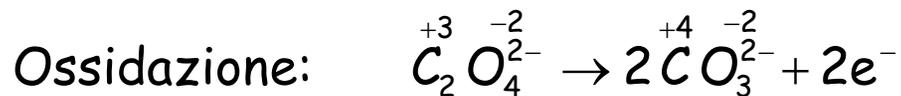
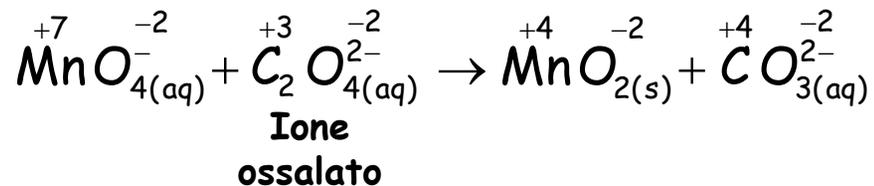


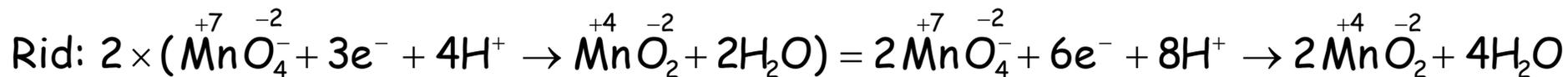
Se si vuole bilanciare la reazione utilizzando la specie H_3O^+ è sufficiente aggiungere un numero di molecole di H_2O pari al numero di H^+ :



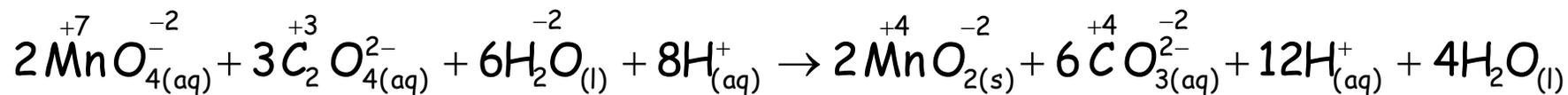
In ogni caso, anche se il bilanciamento con H_3O^+ è più corretto chimicamente, spesso le reazioni redox sono bilanciate con il semplice H^+ . Questo non determina nessun errore nello studio quantitativo del processo redox.

Esempio: Bilanciamento di una reazione redox in soluzione basica

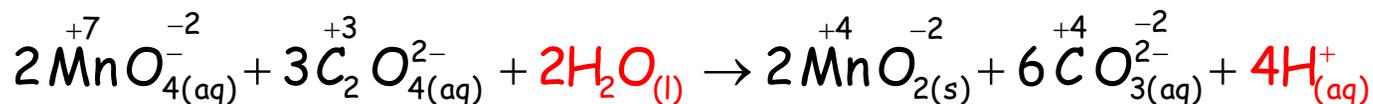




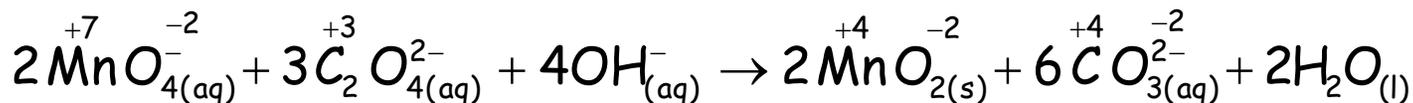
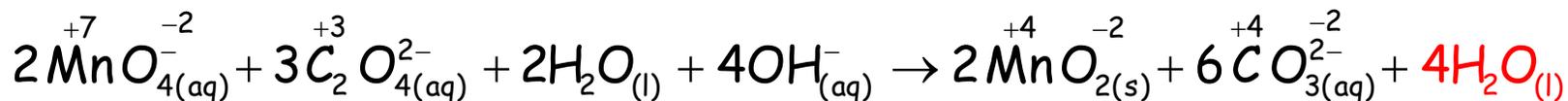
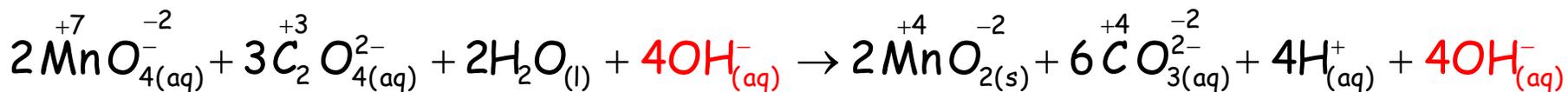
Somma delle semireazioni



Si semplificano le specie uguali

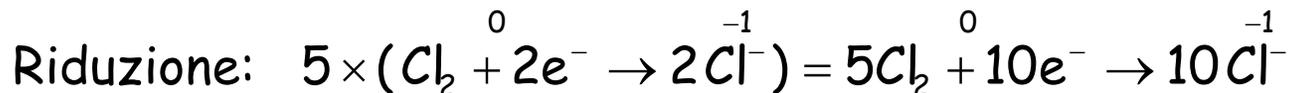
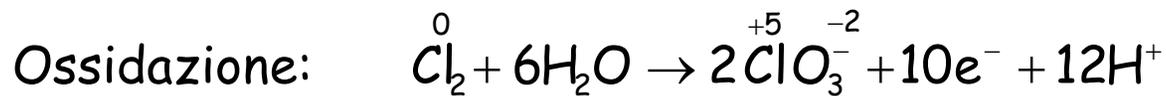
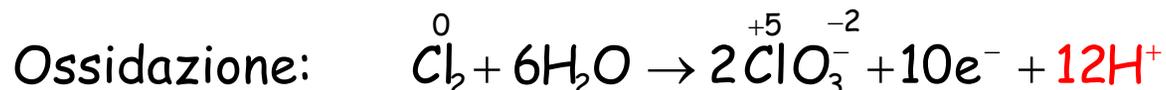
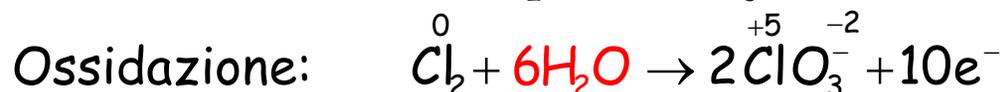
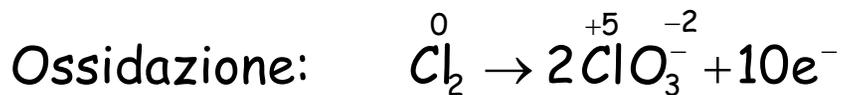
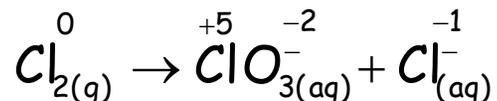


Si neutralizzano gli H⁺ nei prodotti per ottenere l'ambiente basico

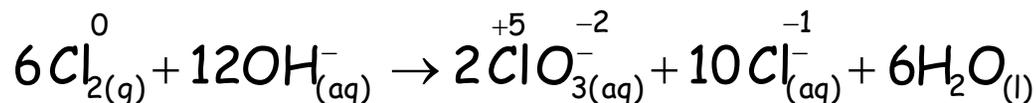
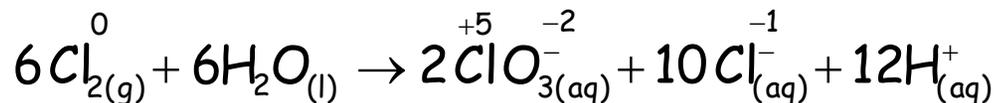


Esempio: Reazioni redox di **disproporzionamento** o **dismutazione**

Sono processi redox in cui la stessa specie chimica agisce da riducente e ossidante.



Somma delle semireazioni



Celle elettrochimiche

Le celle elettrochimiche si suddividono in due categorie a seconda della natura termodinamica del processo redox:

- se la reazione redox è **spontanea** ($\Delta G_r < 0$) la cella è detta **galvanica** o **voltaica** e in essa avviene la conversione tra energia chimica e energia elettrica. La cella compie lavoro elettrico sull'ambiente.

- se la reazione redox **non è spontanea** ($\Delta G_r > 0$) la cella è detta **elettrolitica** e in essa viene trasformata energia elettrica in energia chimica. In questo caso è l'ambiente che compie lavoro elettrico sul sistema (cioè la cella).

Tutte le celle elettrochimiche hanno in comune alcune loro parti. In particolare sono caratterizzate dalla presenza di due **elettrodi**, dispositivi immersi in un elettrolita (soluzione acquosa contenente ioni) che permettono la conduzione elettrica tra la cella e l'ambiente.

I due elettrodi sono identificati come **catodo** e **anodo** a seconda del processo redox che vi avviene:

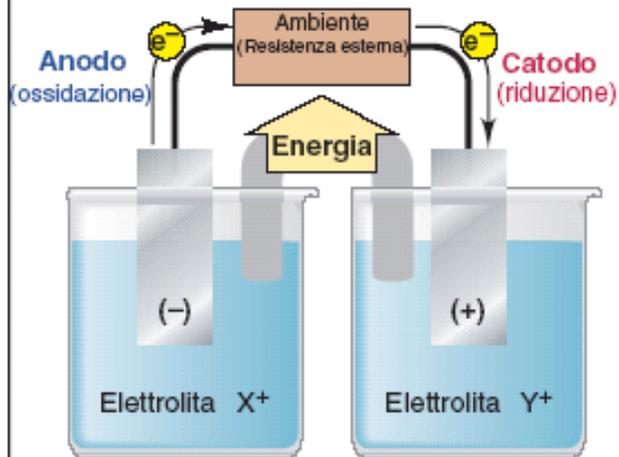
Catodo → Riduzione (l'ossidante acquista elettroni dall'elettrodo)

Anodo → Ossidazione (il riducente cede elettroni all'elettrodo)

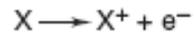
CELLA VOLTAICA

Energia viene *rilasciata* da una reazione redox spontanea

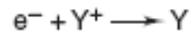
Il sistema compie lavoro sull'ambiente



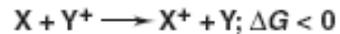
Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



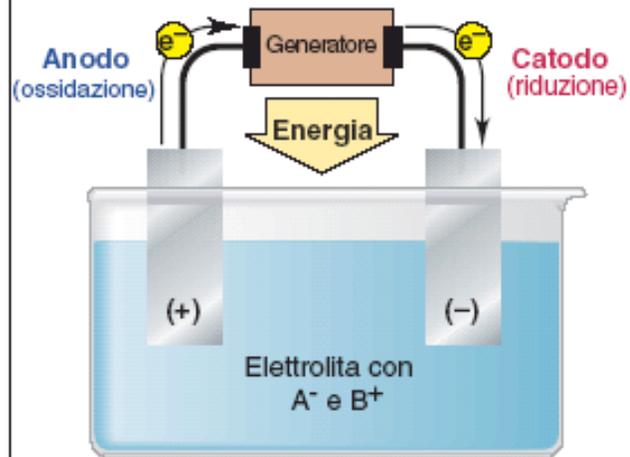
Reazione completa di cella



CELLA ELETTROLITICA

Energia viene *assorbita* da una reazione redox non spontanea

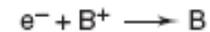
L'ambiente (generatore) compie lavoro sul sistema (cella)



Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione

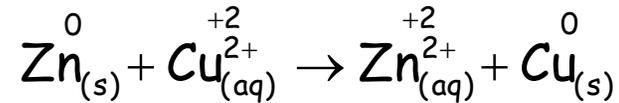


Reazione completa di cella



Celle galvaniche

Se si immerge una barretta di zinco metallico in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} avviene una trasformazione chimica spontanea:

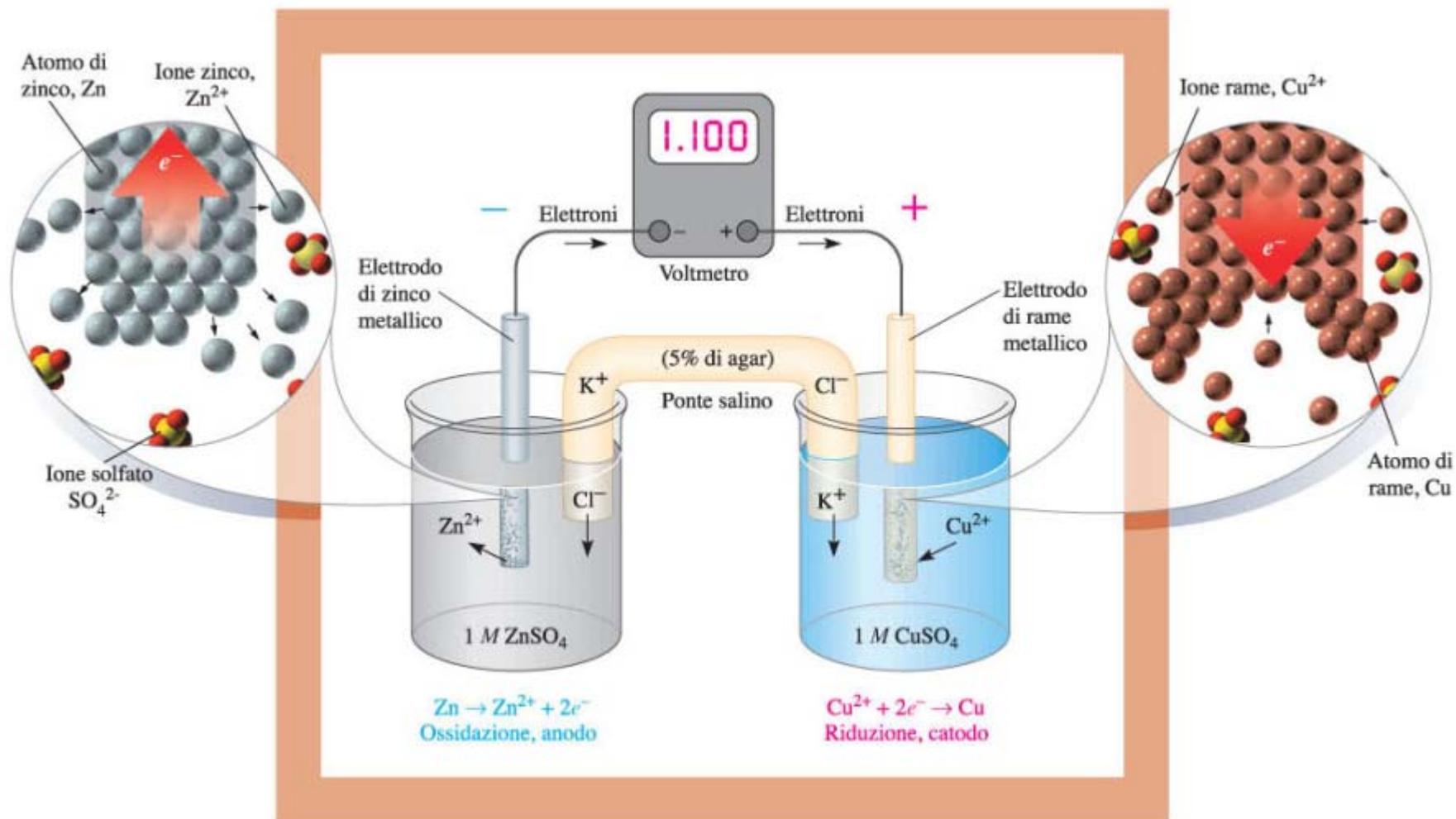
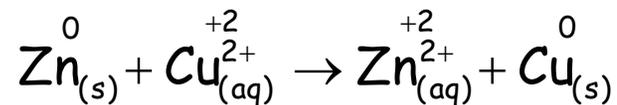


nella quale lo zinco metallico si ossida cedendo 2 elettroni allo ione Cu^{2+} che si riduce a Cu metallico.



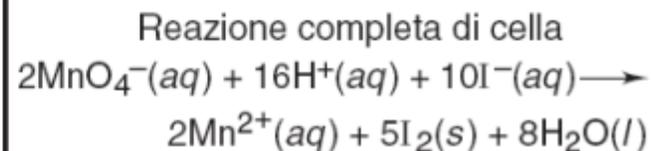
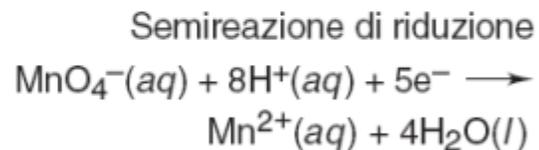
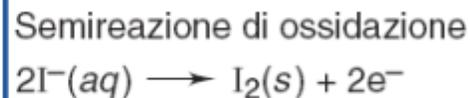
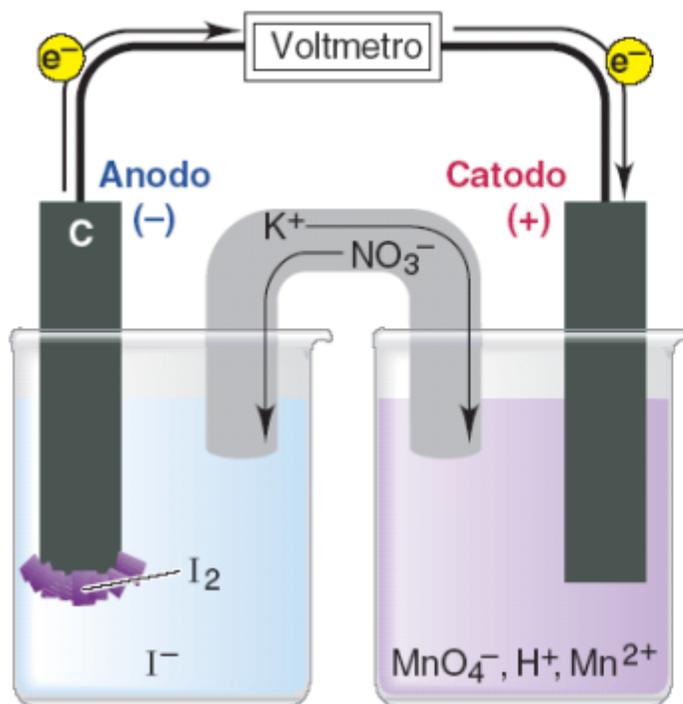
Come si può trasferire all'ambiente il lavoro elettrico collegato a questo processo spontaneo? Sarà necessario far sì che gli elettroni scambiati circolino all'esterno...

E' necessario far avvenire la reazione in due semicelle separate in una cella galvanica...



Lo scopo del ponte salino è quello di garantire l'elettroneutralità delle soluzioni nelle due semicelle (se non si collega la reazione non avviene).

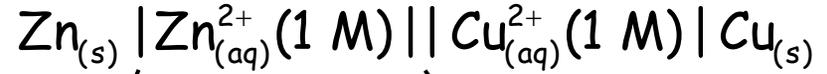
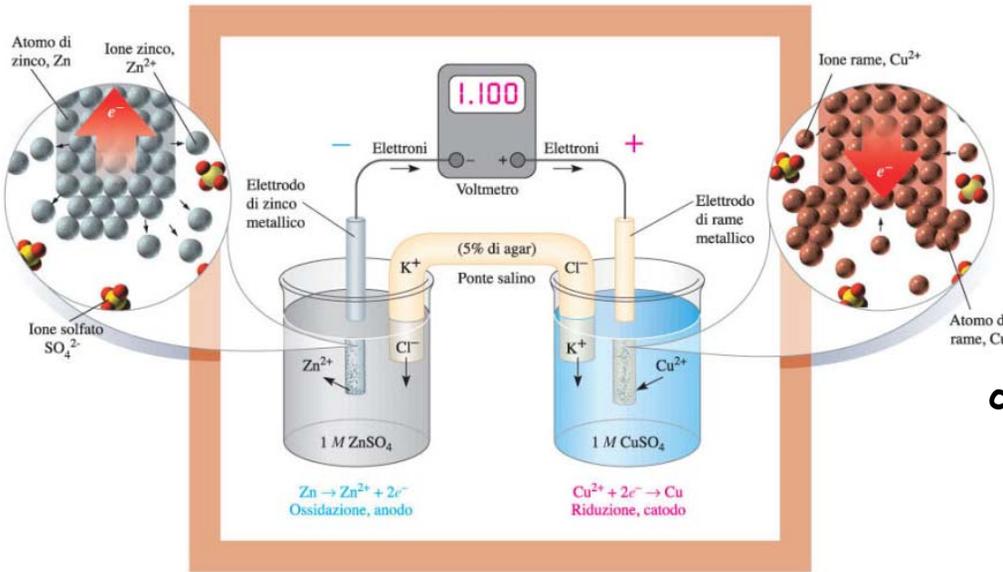
Una cella galvanica può essere costituita da elettrodi inerti che sono costituiti da un materiale conduttore (es. grafite o platino) che non partecipa direttamente alla reazione redox.



I dettagli che descrivono completamente una qualsiasi cella galvanica sono :

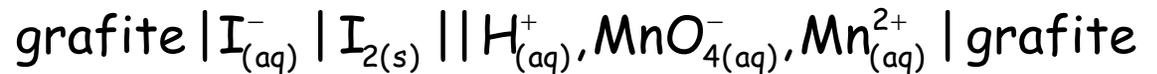
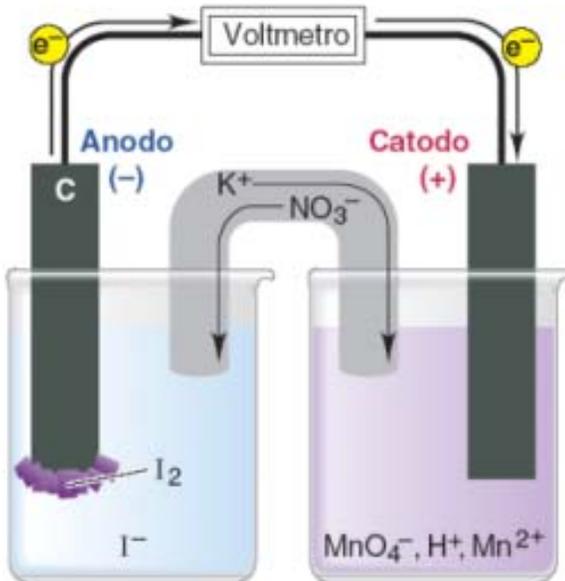
- i componenti delle semicelle (il materiale degli elettrodi, gli ioni della soluzione in cui sono immersi e tutte le sostanze coinvolte nel processo redox).**
- il tipo di elettrodo (anodo o catodo) e la sua carica. In una cella galvanica l'anodo è carico negativo e il catodo è carico positivo. Per convenzione, la semicella anodica si mette a sinistra.**
- le semireazioni che avvengono nelle due semicelle.**
- la direzione del flusso di elettroni nel circuito esterno (in una cella galvanica dall'anodo al catodo).**
- la composizione e la direzione del flusso degli ioni del ponte salino.**

Esiste una notazione abbreviata per descrivere i componenti di una cella galvanica:



cambio di fase

Divisione tra anodo (sx) e catodo (dx)



In una cella galvanica la variazione di energia libera del processo redox spontaneo viene convertita in energia cinetica degli elettroni che si muovono nel circuito esterno.

L'energia elettrica prodotta è proporzionale alla differenza di potenziale elettrico (ΔE) tra i due elettrodi della cella detta anche forza elettromotrice (fem) della cella.

Quando la cella funziona spontaneamente la differenza di potenziale tra l'elettrodo positivo (catodo) e quello negativo (anodo) è positiva.

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} > 0$$

Maggiore è il valore di ΔE_{cella} maggiore è il lavoro elettrico prodotto dal sistema e più la reazione redox complessiva della cella è spostata verso destra.

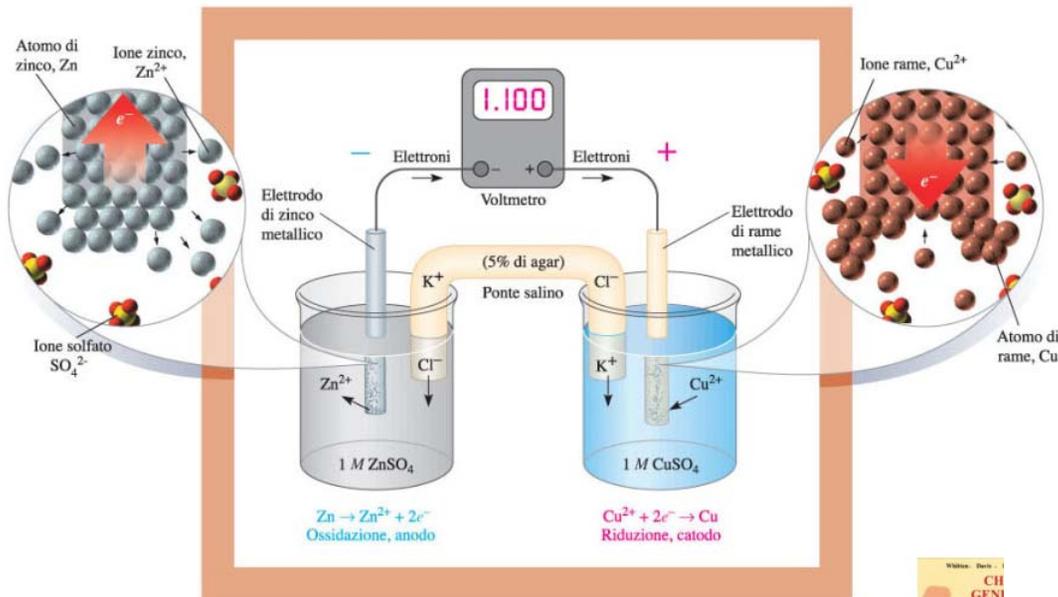
Se $\Delta E_{\text{cella}} < 0$, allora il processo redox considerato non è spontaneo.

Se $\Delta E_{\text{cella}} = 0$, la reazione ha raggiunto una condizione di equilibrio e la cella non produce più lavoro elettrico.

Potenziale standard di cella

Il potenziale di una cella è influenzato dalle concentrazioni delle specie reagenti, che, tra l'altro, variano mano a mano che la reazione procede.

Per questo motivo per confrontare i potenziale di celle galvaniche diverse si utilizza il **potenziale standard di cella (ΔE^0)** che viene misurato ad una determinata temperatura (298 K) in una cella in cui tutti i componenti si trovano nell'oro stato standard (per le specie solubili la concentrazione è 1 M, per i gas la pressione parziale è 1 atm).



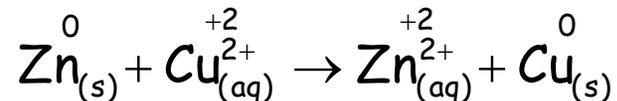
$$\Delta E^0 = 1.1 V$$

Dato che il potenziale di cella è la differenza tra i potenziali delle due semicelle, il potenziale standard di cella sarà la differenza tra i potenziali standard delle semicelle.

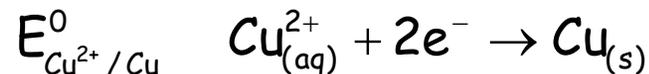
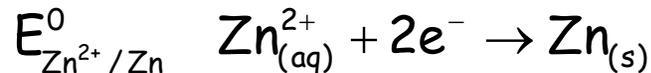
Il **potenziale standard di semicella (E^0)** è il potenziale associato ad una particolare semireazione nella quale tutte le componenti si trovano nel loro stato standard.

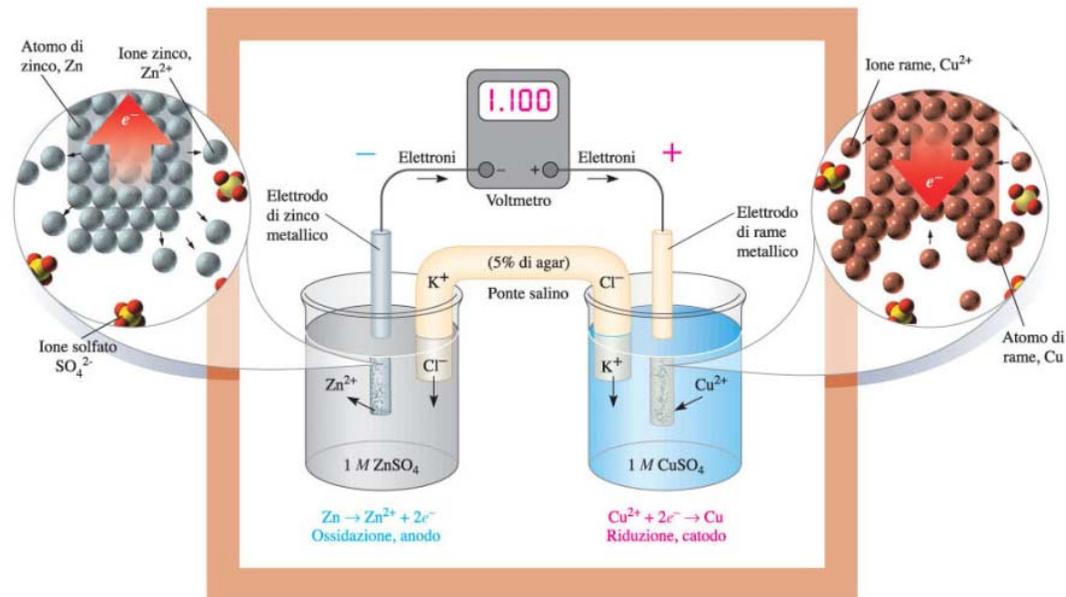
Per convenzione il potenziale standard di semicella si riferisce alla semireazione scritta nel verso della riduzione indipendentemente da quella che sarà il processo redox che avviene nella cella galvanica in quella semicella.

Nella reazione:



i due potenziali standard di semicella si riferiscono alle reazioni:





Per questa cella:

$$\Delta E^0_{\text{cella}} > 0$$

$$\Delta E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > 0$$



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

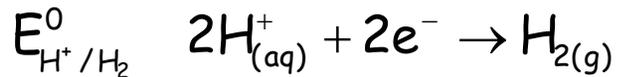
Determinazione del potenziale standard di semicella

Il potenziale di semicella non può essere misurato direttamente.

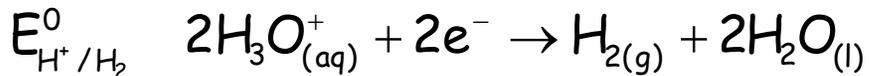
Quello che può essere misurato è la differenza tra i potenziali standard di semicella, cioè il potenziale standard di cella (ΔE^0).

Quindi per poter stimare i potenziali standard di semicella bisogna definire una semicella standard di riferimento e misurare ΔE^0 di celle ottenute collegando la semicella in esame con quella standard.

Elettrodo standard di idrogeno

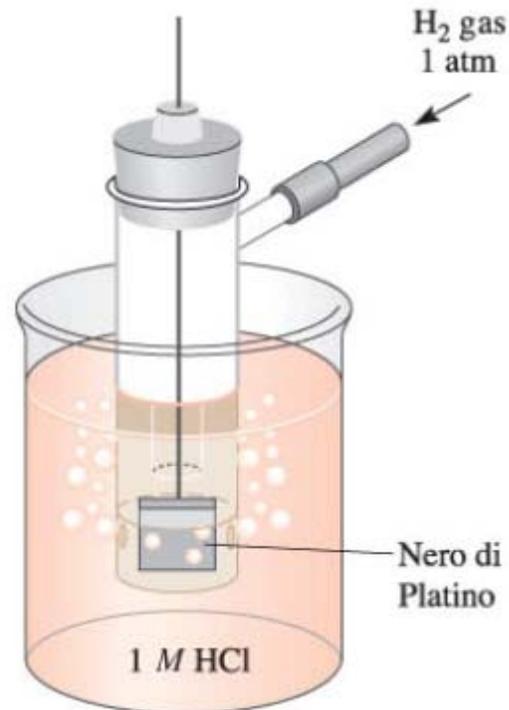


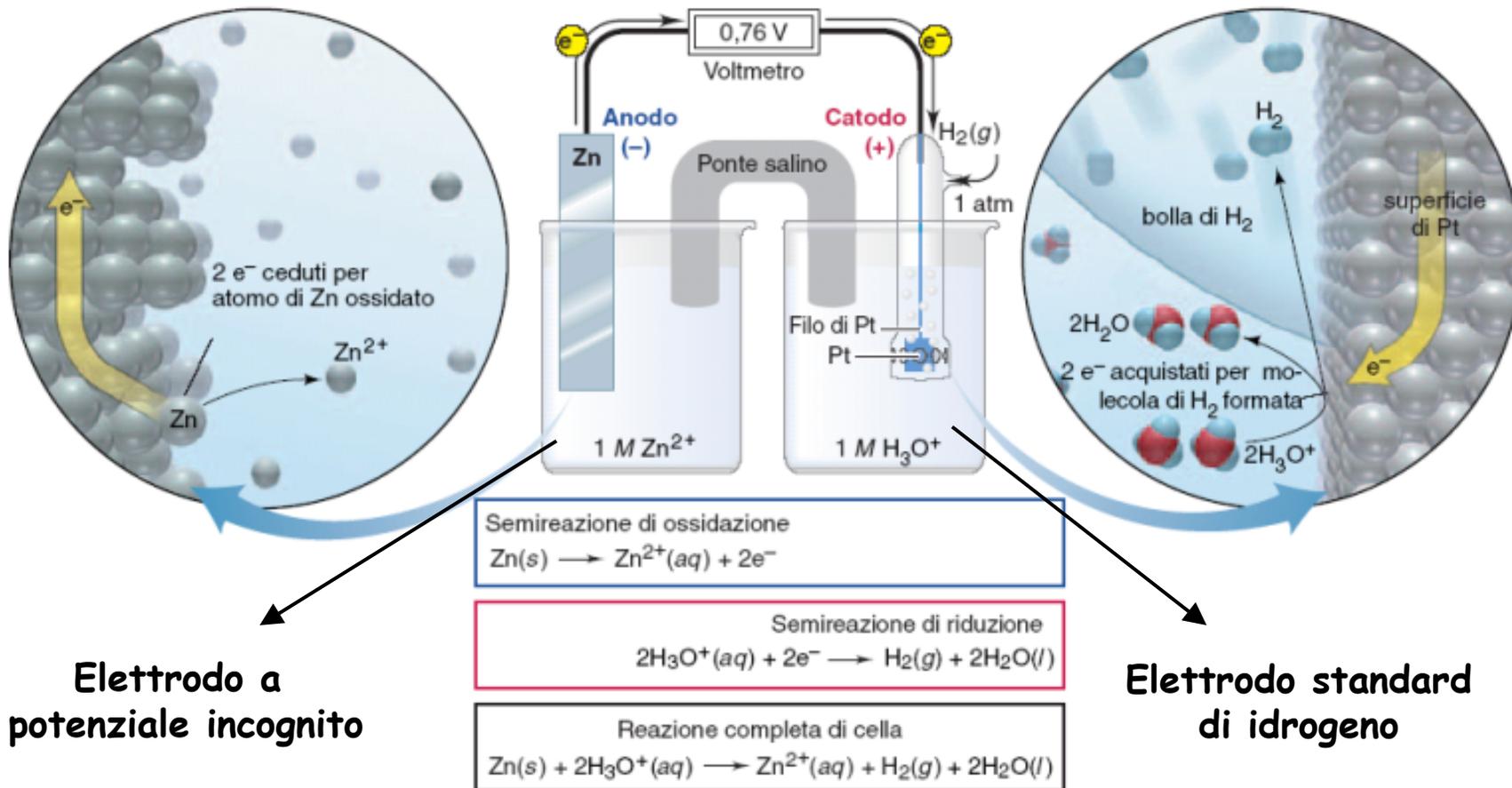
o



per convenzione

$$E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$$





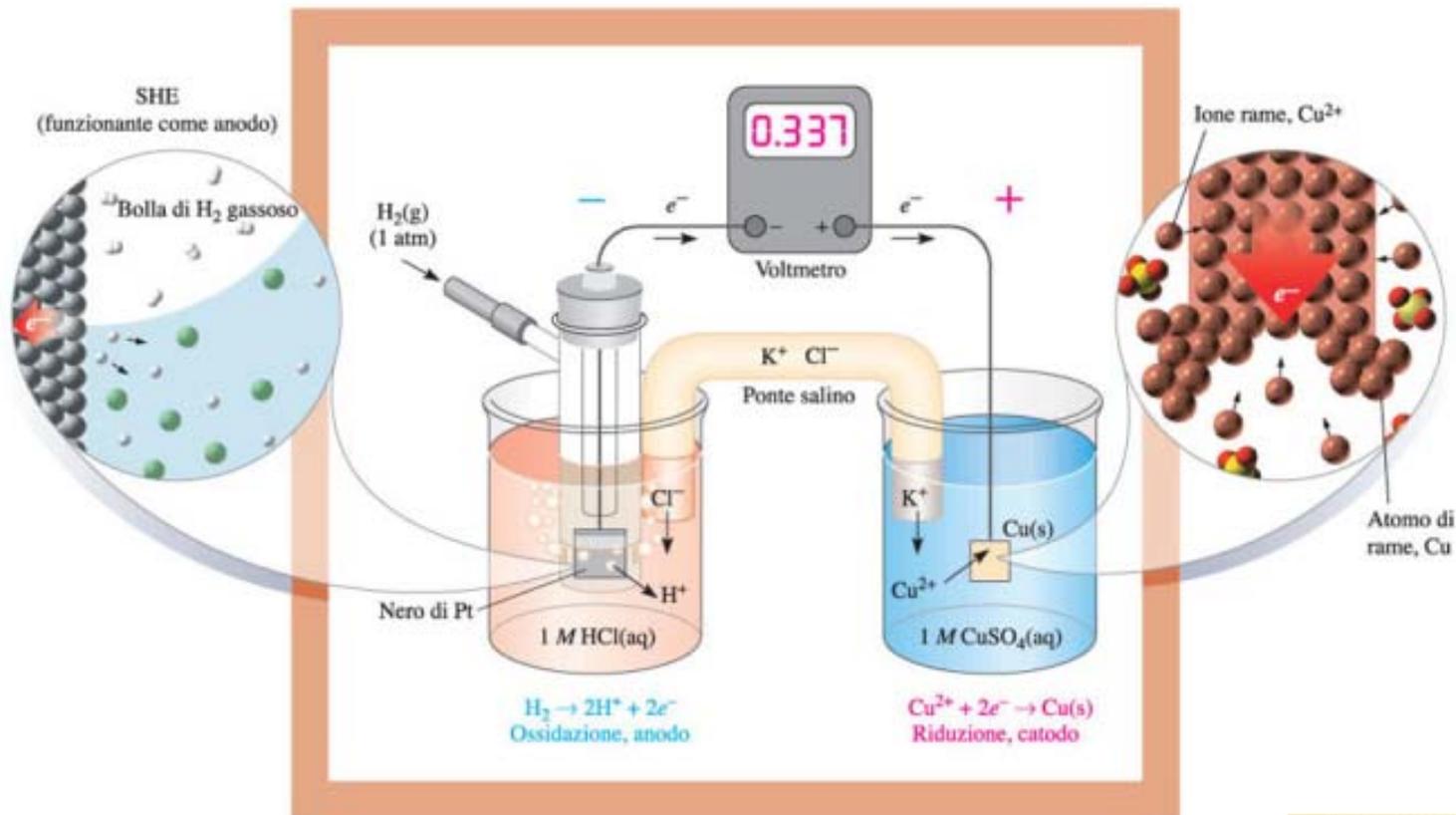
Elettrodo a potenziale incognito

Elettrodo standard di idrogeno

$$\Delta E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{\text{H}^+ / \text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = 0.76 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0 \text{ V}$$

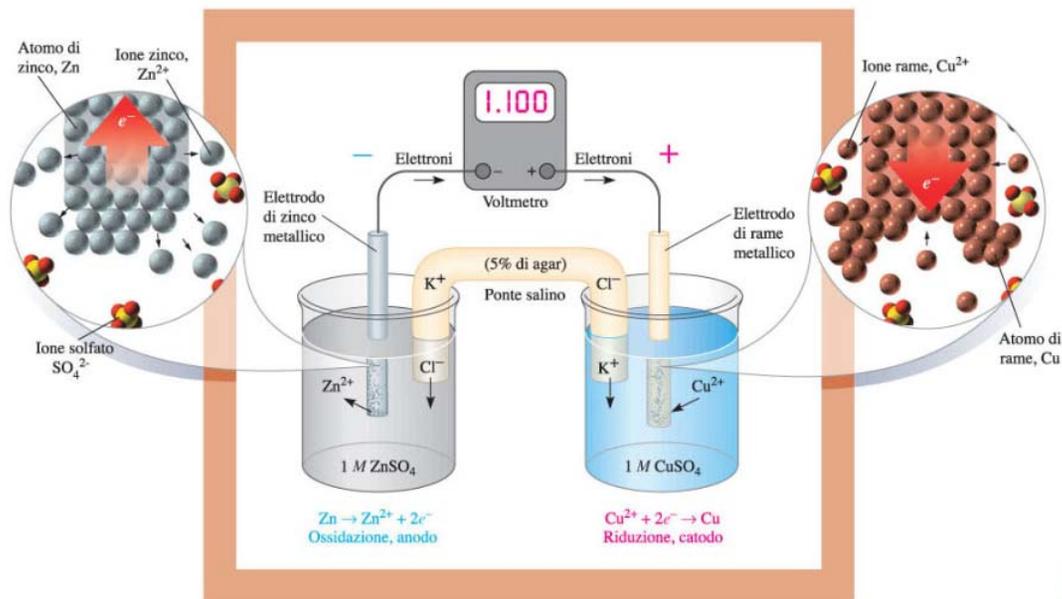
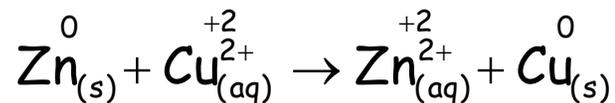
$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$$



$$\Delta E_{\text{cella}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$



$$\Delta E^0 = 1.1 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

Forza relativa degli agenti ossidanti e riducenti

Il potenziale standard di semicella fornisce utili informazioni sulla tendenza che hanno le specie chimiche a ridursi o ossidarsi.

La tendenza a ridursi di una specie chimica diminuisce al diminuire del potenziale standard di semicella. Nella stessa direzione aumenta la sua tendenza ad ossidarsi.

	Semireazione	E^0 (V)	
O S S I D A N T E	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2,87	R I D U C E N T E
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1,36	
	$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23	
	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96	
	$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0,77	
	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0,40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34	
	$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,00	
	$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	-0,23	
	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44	
	$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83	
	$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,71	
	$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,05	

Semireazione

 E^0 (V)

$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2,87
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1,36
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,00
$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	-0,23
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,71
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,05

I potenziali standard di semicella permettono di prevedere se un processo redox è spontaneo oppure no.

Si consideri la seguente reazione: $Cl_{2(g)} + 2Fe_{(aq)}^{2+} \rightarrow 2Cl_{(aq)}^- + 2Fe_{(aq)}^{3+}$

Nel verso in cui è scritta il Cl_2 si riduce e lo ione Fe^{2+} si ossida.

La coppia redox Cl_2/Cl^- ha un potenziale standard superiore a quello della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} .

La reazione è spontanea.

$$\Delta E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 1.36 - 0.77 = 0.59 \text{ V}$$

$$\Delta E^0_{\text{cella}} > 0$$

Si consideri la seguente reazione: $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Ag}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V} \quad E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 = 0.8 \text{ V}$$

Nel verso in cui è scritta lo ione Fe^{2+} si riduce e l'Ag si ossida.

La coppia redox Fe^{2+}/Fe ha un potenziale standard inferiore a quello della coppia Ag^{+}/Ag .

La reazione non è spontanea.

$$\Delta E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 = -0.44 - 0.8 = -1.24 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{cella}}^0 < 0$$

Ad essere spontanea è la reazione inversa: $\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Ag}_{(\text{s})}$

$$\Delta E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0.8 - (-0.44) = 1.24 \text{ V}$$

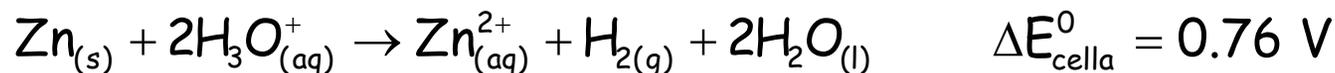
$$\Delta E_{\text{cella}}^0 > 0$$

Reattività redox dei metalli

- metalli che liberano H_2 in presenza di acidi.

Sono quelli che possiedono un valore di E^0 negativo, quindi inferiore a quello della coppia H^+/H_2 .

Es: Pb, Sn, Ni, Cd, Fe, Cr, Zn, Al, metalli alcalini e alcalino-terrosi



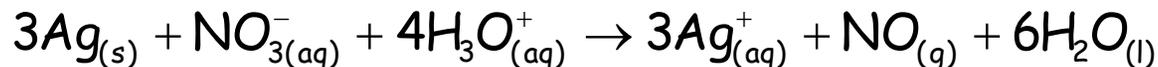
Più negativo è il valore di E^0 , più spontanea è la reazione

- metalli che non liberano H_2 in presenza di acidi.

Sono quelli che possiedono un valore di E^0 positivo, quindi superiore a quello della coppia H^+/H_2 . Sono i cosiddetti metalli nobili.

Es: Cu, Ag, Pt, Au

Cu e Ag possono essere ossidati solo da acidi ossidanti (per esempio HNO_3):



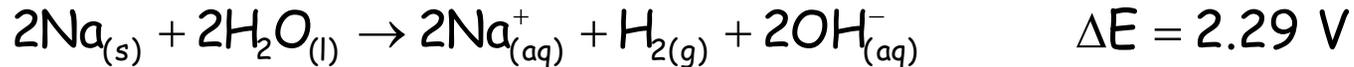
$$\Delta E^0_{cella} = 0.16 \text{ V}$$

- metalli che liberano H_2 in acqua.

Sono quelli che possiedono un valore di E^0 inferiore a quello della semireazione:



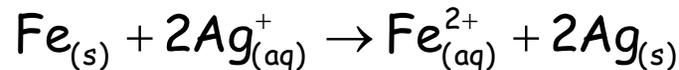
Es: metalli alcalini e alcalino-terrosi



- metalli che producono altri metalli in soluzione.

Un metallo può ridurre lo ione di un altro metallo se il suo valore di E^0 è inferiore:

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44 \text{ V} \quad E_{Ag^+/Ag}^0 = 0.8 \text{ V}$$



Potenziale di cella e K_{eq}

Una reazione redox spontanea fatta avvenire in una cella galvanica è caratterizzata da $\Delta G < 0$ e $\Delta E > 0$.

Queste due grandezze, di segno opposto, sono proporzionali tra di loro.

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

dove n è il numero di elettroni trasferito nel processo redox bilanciato e F è la costante di Faraday (96500 C) che rappresenta la carica elettrica associata ad una mole di elettroni.

In condizioni standard la relazione diventa:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

ma dalla termodinamica sappiamo che:

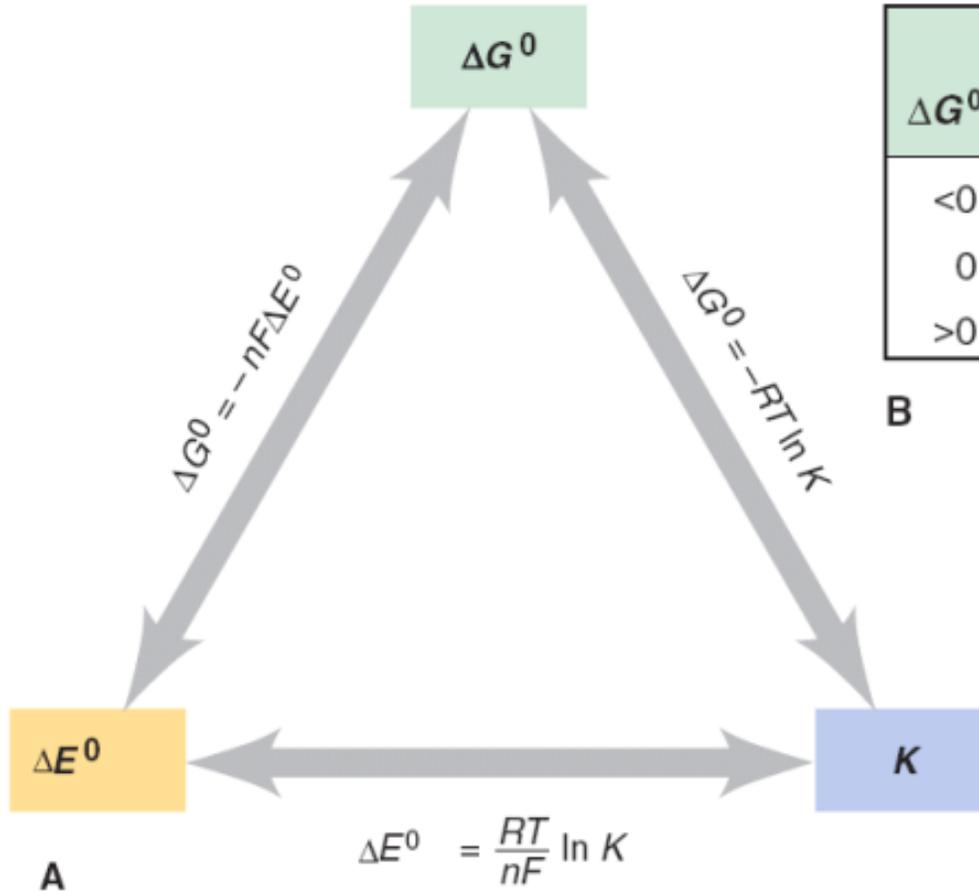
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

quindi:

$$-nF\Delta E^0 = -RT \ln K_{eq} \longrightarrow$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

Relazioni tra ΔG^0 , ΔE^0 e K_{eq}



ΔG^0	K	ΔE^0	Reazione in condizioni di stato standard
<0	>1	>0	Spontanea
0	1	0	All'equilibrio
>0	<1	<0	Non spontanea

B

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.31 \times 298.15}{96500} \times 2.303 = 0.0592$$

fattore di conversione ln/log

$$\Delta E^0 = \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \times \Delta E^0}{0.0592}}$$

K_{eq} di una reazione redox è direttamente proporzionale alla differenza dei potenziali standard di semicella.

Se $\Delta E^0 > 0$, $K_{eq} > 1$ (reazione spontanea)

Se $\Delta E^0 < 0$, $K_{eq} < 1$ (reazione non spontanea)

Effetto della concentrazione sul potenziale di cella

La dipendenza tra ΔG e la concentrazione delle specie coinvolte nella reazione è la seguente:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

ma: $\Delta G = -nF\Delta E$ e $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

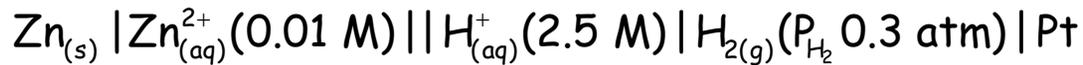
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Equazione di Nerst



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Esercizio: Calcolare ΔE_{cella} della seguente cella galvanica:

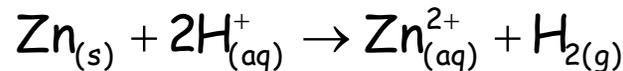


$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ V}$$

Calcolare, inoltre, il valore di K_{eq} della reazione che avviene nella cella.

La reazione che avviene nella cella è la seguente:



$$Q = \frac{P_{\text{H}_2} \times [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^2} = \frac{0.3 \times 0.01}{(2.5)^2} = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ} = 0 - (-0.76) = 0.76 \text{ V}$$

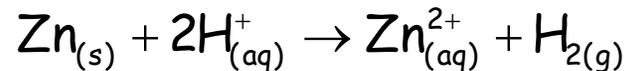
Il potenziale di cella è:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q = 0.76 - \frac{0.0592}{2} \log(4.8 \times 10^{-4}) = 0.86 \text{ V}$$

Il valore di K_{eq} è:

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \times \Delta E^0}{0.0592}} = 10^{\frac{2 \times 0.76}{0.0592}} = 10^{25.7} = 4.7 \times 10^{25}$$

Mano a mano che la reazione redox procede, la concentrazione di ioni Zn^{2+} e la pressione parziale di H_2 aumentano e la concentrazione di H^+ diminuisce.



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{P_{H_2} \times [Zn^{2+}]}{[H^+]^2}$$

L'aumento di Q fa diminuire il valore di ΔE .

La reazione procede fino a quando si raggiunge l'equilibrio caratterizzato da $\Delta E = 0$.

In questa condizione la cella non produce più lavoro elettrico.

Il potenziale di cella è la differenza tra il potenziale del catodo e quello dell'anodo:

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

I potenziali dei due elettrodi possono essere calcolati utilizzando un'equazione analoga a quella di Nerst:

$$E_{\text{elettrodo}} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

E^0 è il potenziale standard di semicella, n è il numero di elettroni scambiati nella semireazione e Q è il quoziente di reazione della semireazione.

Per il calcolo del potenziale di cella può essere conveniente calcolare per prima cosa i potenziali dei due elettrodi.

L'elettrodo con il potenziale più positivo fungerà da catodo e sottraendo a questo il potenziale dell'altro elettrodo (anodo) si ottiene il potenziale di cella.

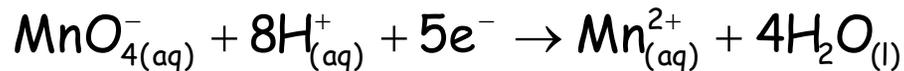
Esercizio: Calcolare la fem della cella galvanica costituita dai seguenti elettrodi:

A) Pt | MnO_4^- (0.2 M), pH 1, Mn^{2+} (0.1 M)

B) Cu | Cu^{2+} 9.0×10^{-4} M

$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$; $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ V}$

Il potenziale dell'elettrodo A è il seguente:

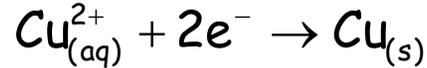


$$E_A = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$\text{pH} = 1 \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0.1$$

$$E_A = 1.51 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{0.1}{0.2 \times (0.1)^8} = 1.42 \text{ V}$$

Il potenziale dell'elettrodo B è il seguente:



$$E_{\text{B}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

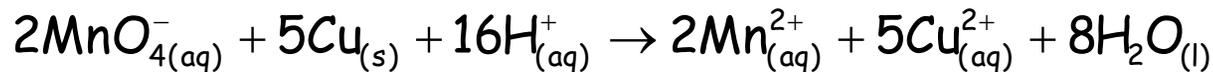
$$E_{\text{B}} = 0.34 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{9 \times 10^{-4}} = 0.25 \text{ V}$$

L'elettrodo A funge da catodo e l'elettrodo B da anodo.

Il potenziale di cella è:

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 1.42 - 0.25 = 1.17 \text{ V}$$

La reazione redox complessiva è:

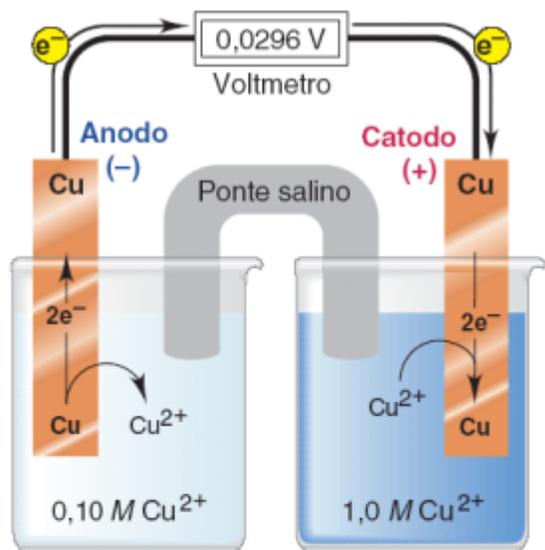


Lo stesso risultato si sarebbe ottenuto utilizzando la Nerst della reazione globale:

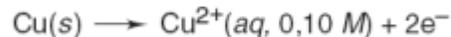
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{10} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]^5}{[\text{MnO}_4^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^{16}} = 1.17 - \frac{0.0592}{10} \log \frac{(0.1)^2 (9 \times 10^{-4})^5}{(0.2)^2 (0.1)^{16}} = 1.17 \text{ V}$$

Celle a concentrazione

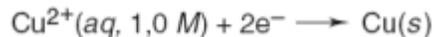
Dato che il potenziale di un elettrodo dipende dalle concentrazioni delle specie presenti nelle semicelle, è possibile costruire una cella galvanica in cui le semireazioni che avvengono al catodo e all'anodo sono uguali, ma le concentrazioni delle specie coinvolte sono diverse:



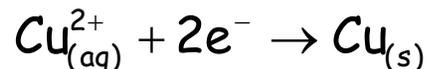
Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella



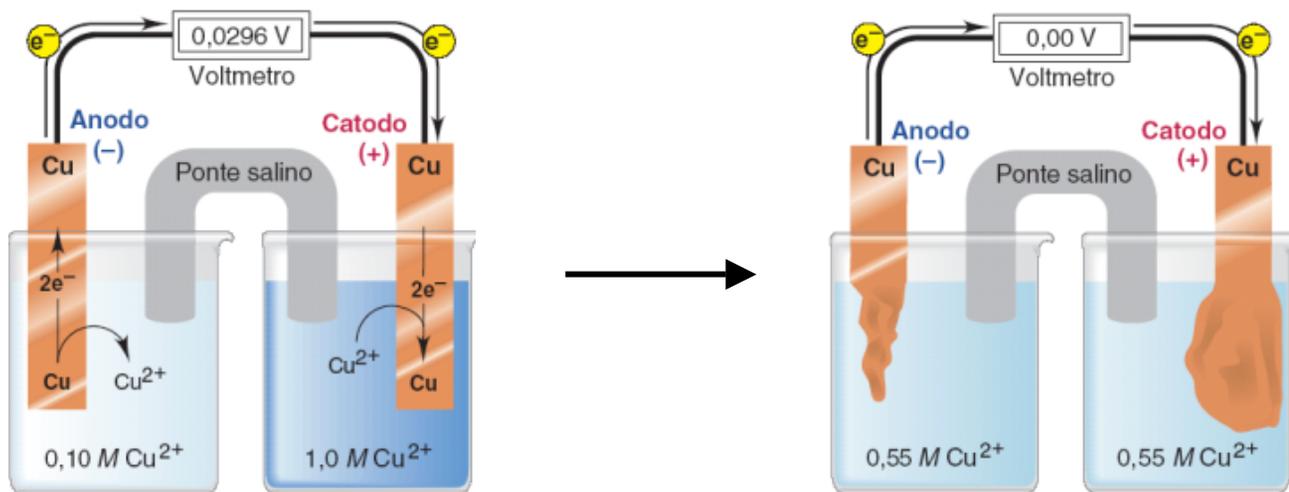
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

In questo caso il catodo è la semicella che possiede la concentrazione più elevata di ioni Cu²⁺

$$\Delta E = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{anodo}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{catodo}}}$$

In una cella a concentrazione la reazione procede finchè la concentrazione delle specie nelle due semicelle diventa uguale:

$$\Delta E = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]_{\text{anodo}}}{[Cu^{2+}]_{\text{catodo}}}$$



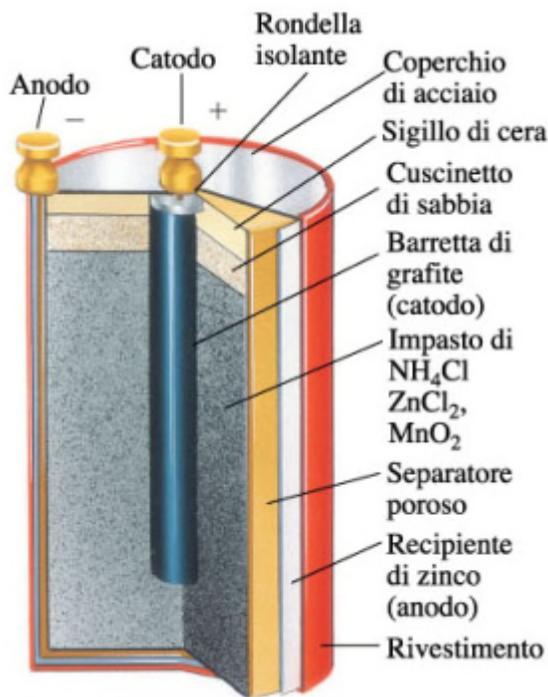
Quando $[Cu^{2+}]_{\text{anodo}} = [Cu^{2+}]_{\text{catodo}} \longrightarrow \Delta E = 0$

Applicazione delle celle galvaniche

Le celle galvaniche utilizzate per la produzione di energia elettrica (comunemente denominate **pila** o **batterie**) possono essere classificate in due categorie principali:

- batterie primarie
- batterie secondarie

Le batterie primarie sono quelle che una volta esaurite non possono essere ricaricate e devono essere smaltite.

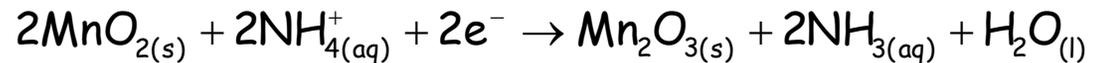


Pila a secco Leclanché

Reazione anodica



Reazioni catodiche

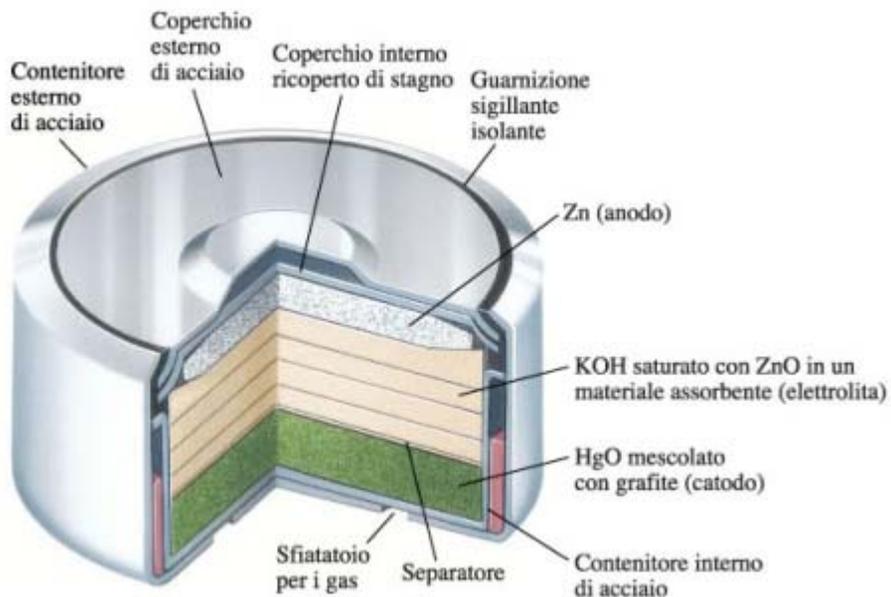


Pro: economiche, sicure, diverse dimensioni

Contro: possibile accumulo di gas e caduta di tensione, breve durata

Nelle batterie alcaline questi problemi sono stati risolti

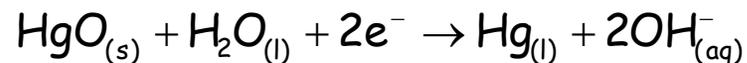
Pila a bottone a mercurio



Reazione anodica



Reazione catodica

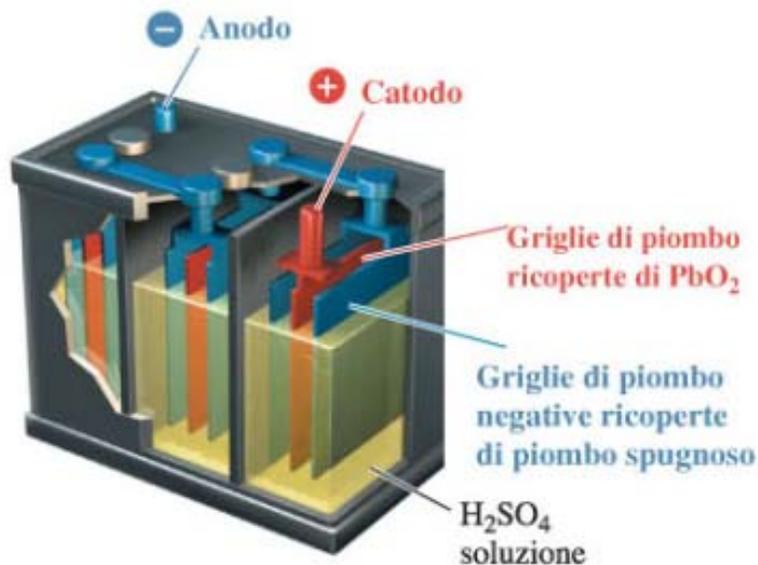


$$\Delta E = 1.5 \text{ V}$$

Pro: piccole dimensioni, leggera, tensione elevata e stabile

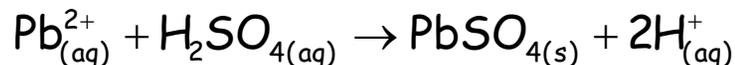
Contro: possono rilasciare Hg tossico (meglio quelle ad argento)

Le batterie secondarie sono quelle ricaricabili. Durante la fase di ricarica i reagenti consumati vengono ripristinati per via elettrochimica.

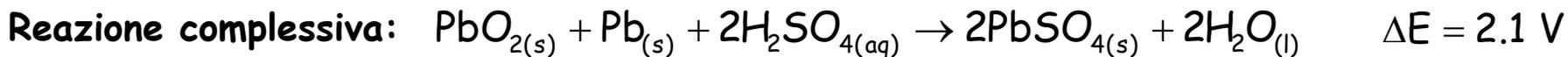
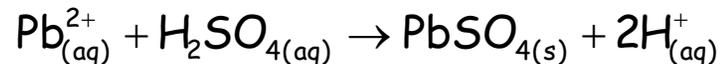
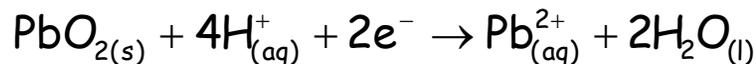


Accumulatore al piombo

Reazioni anodiche



Reazioni catodiche



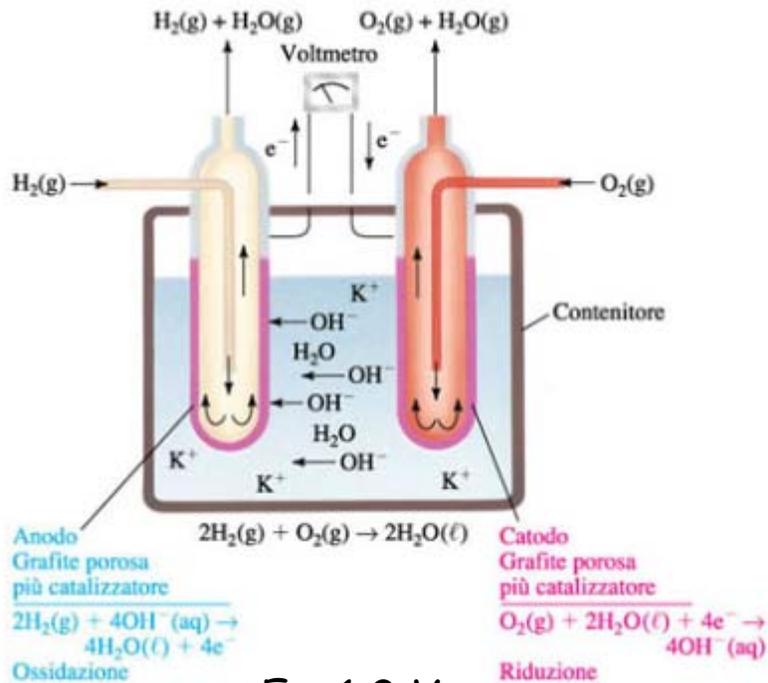
Durante la ricarica, viene fornita energia per far avvenire la reazione inversa (non spontanea):



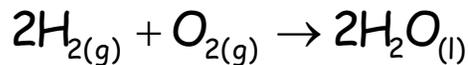
Celle a combustibile

Sono batterie che utilizzano una reazione di combustione per produrre energia.

La più nota è la cella H_2/O_2 .



$$\Delta E = 1.2 \text{ V}$$



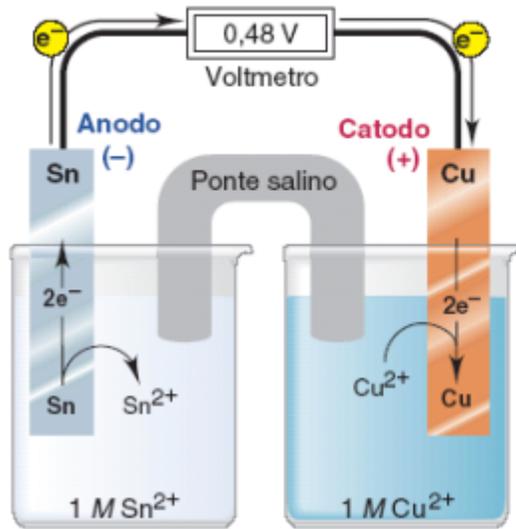
Al momento usata per produrre energia ed acqua pura nelle missioni spaziali

Nel prossimo futuro per autotrazione e per la produzione di energia elettrica pulita e portatile

Tra gli svantaggi la necessità di fornire un flusso di reagenti ed il costo dei catalizzatori

Celle elettrolitiche

In una cella elettrolitica una reazione redox che non avviene spontaneamente viene fatta avvenire fornendo energia sotto forma di energia elettrica.

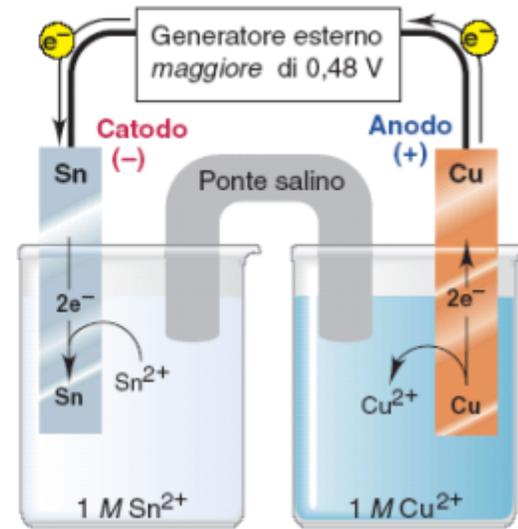


Semireazione di ossidazione
 $\text{Sn}(s) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione
 $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}(s)$

Reazione completa di cella
 $\text{Sn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

A. Cella voltaica



Semireazione di ossidazione
 $\text{Cu}(s) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione
 $\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}(s)$

Reazione completa di cella
 $\text{Cu}(s) + \text{Sn}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$

B. Cella elettrolitica

Per far avvenire la reazione non spontanea è necessario fornire una differenza di potenziale di poco superiore al potenziale della corrispondente cella galvanica.

Elettrolisi

E' un processo elettrolitico in cui una sostanza viene scissa nei suoi elementi per azione dell'energia elettrica.

Per elettrolisi si producono su scala industriale numerosi elementi quali cloro, rame, alluminio, idrogeno e ossigeno ad elevata purezza.

L'elettrolita in una cella elettrolitica può essere un composto puro (es. H_2O), un sale fuso, una miscela di sali fusi o una soluzione acquosa contenente sali.

I prodotti che si ottengono in una cella elettrolitica possono essere previsti sulla base delle proprietà redox dei composti coinvolti e a seconda degli stati di aggregazione dei prodotti.

- Elettrolisi di sali fusi

Molte applicazioni elettrolitiche coinvolgono l'uso di un sale fuso. In questo caso prevedere i prodotti dell'elettrolisi è semplice.

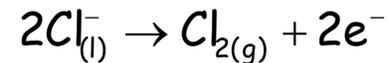
Infatti in questo caso il catione verrà ridotto e l'anione verrà ossidato.

Nella cella elettrolitica il catione migra verso il catodo (elettrodo negativo) e l'anione migra verso l'anodo (elettrodo positivo).

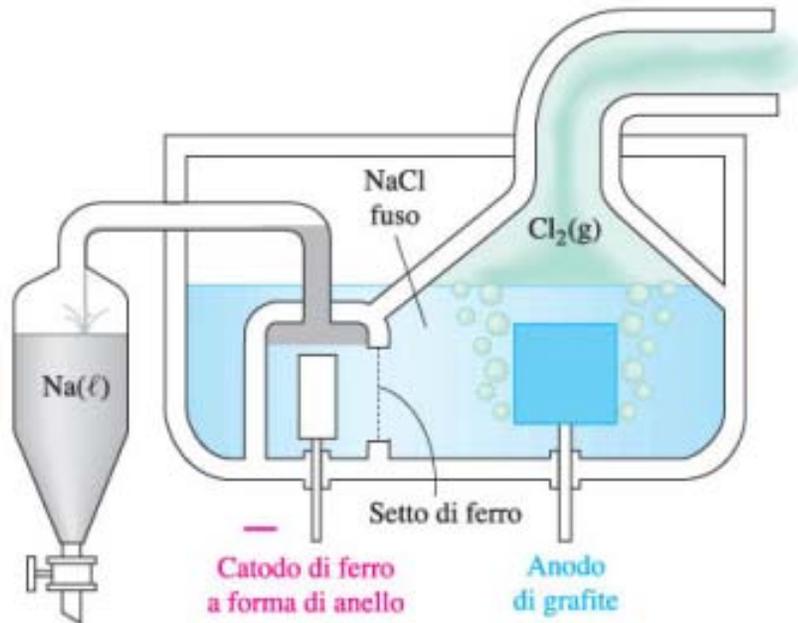
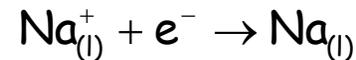
Es.: elettrolisi di NaCl fuso (cella Downs)



All'anodo



Al catodo



- Elettrolisi di miscele di sali fusi

In presenza di una miscela di sali fusi i prodotti dell'elettrolisi possono essere previsti utilizzando la seguente regola generale:

- all'anodo la specie che reagisce di preferenza è quella che ha maggiore tendenza ad ossidarsi
- al catodo la specie che reagisce di preferenza è quella che ha maggiore tendenza a ridursi

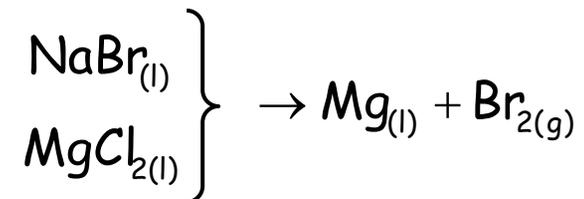
Per poter prevedere la tendenza dei sali fusi a reagire non si possono utilizzare i valori dei potenziali standard di semicella poiché le condizioni in cui si opera nella cella elettrolitica sono troppo diverse da quelle standard.

Bisogna valutare la tendenza ad accettare e cedere elettroni da parte delle specie sulla base di grandezze come l'energia di ionizzazione o l'elettronegatività.

Es.: elettrolisi di una miscela di NaBr e MgCl₂ fusi

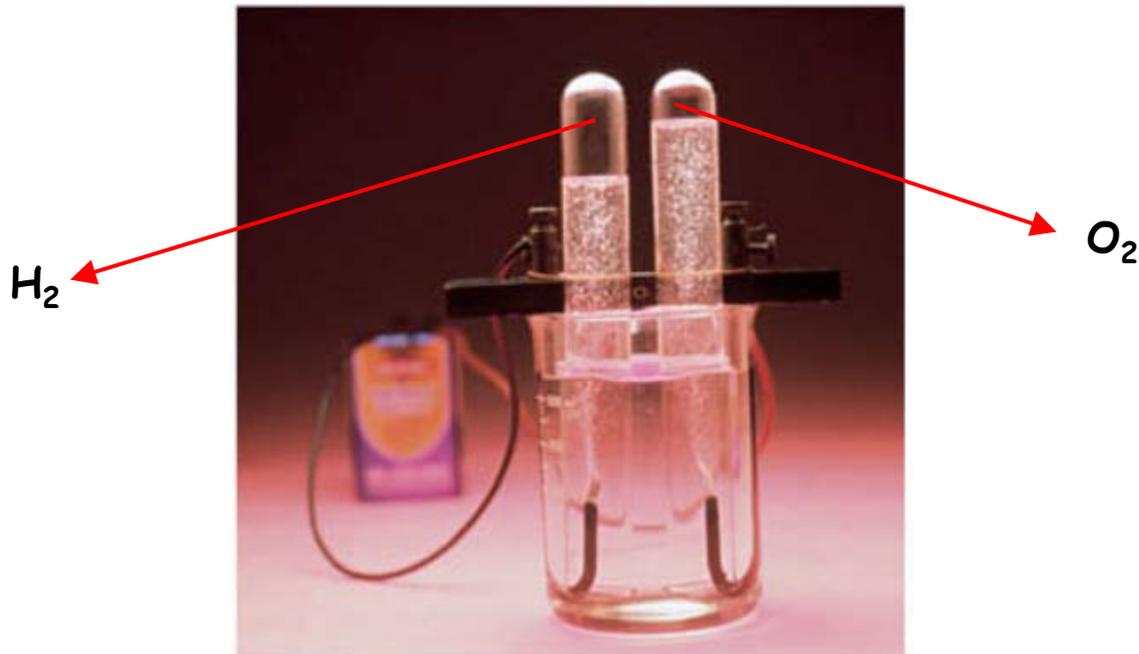
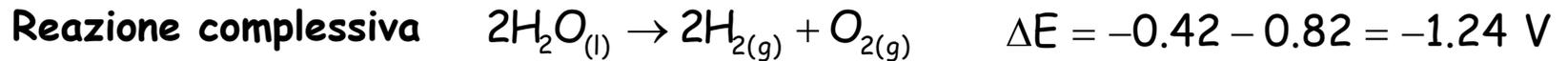
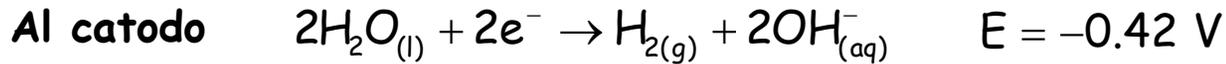
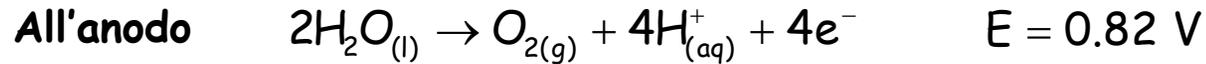
All'anodo, tra Br⁻ e Cl⁻ si ossida di preferenza il Br⁻ (meno elettronegativo)

Al catodo, tra Na⁺ e Mg²⁺ si riduce di preferenza il Mg²⁺ (E_i più elevata)



- Elettrolisi dell'acqua pura

In acqua pura (in presenza di una piccola quantità di un sale inerte per facilitare la conduzione di corrente) i prodotti dell'elettrolisi sono H_2 e O_2 gassosi.



- Elettrolisi di soluzioni ioniche acquose

In questo caso la previsione dei prodotti dell'elettrolisi può essere fatta tenendo presente che:

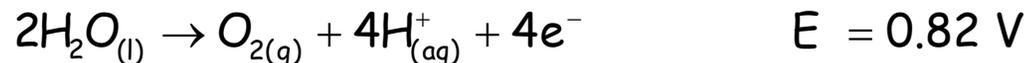
- all'anodo si ossida la specie con il potenziale di semicella più basso
- al catodo si riduce la specie con il potenziale di semicella più alto

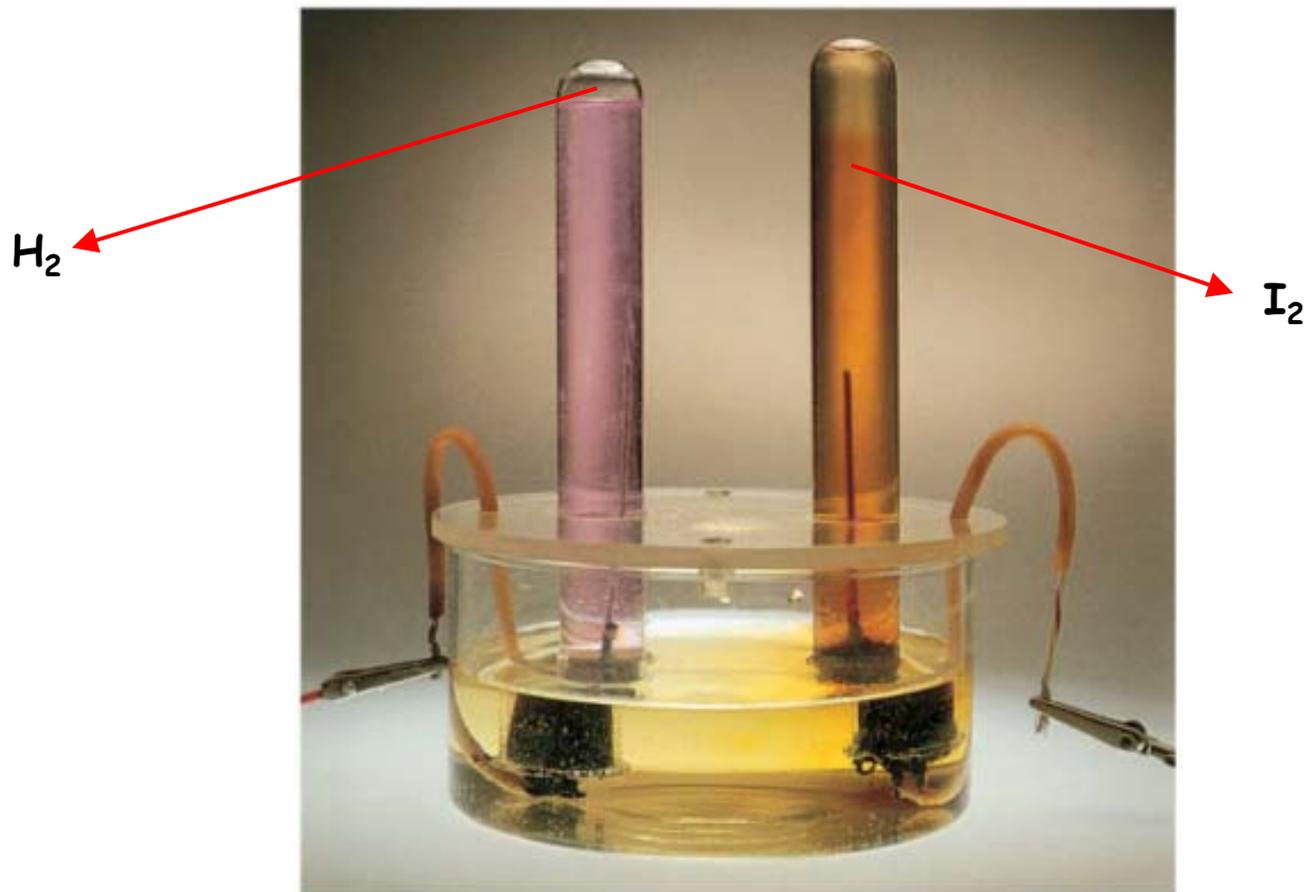
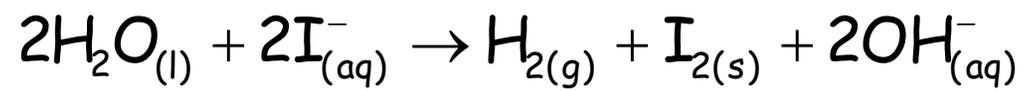
Es.: elettrolisi di una soluzione acquosa di KI

Al catodo le possibili specie ossidanti sono:



All'anodo le possibili specie riducenti sono:



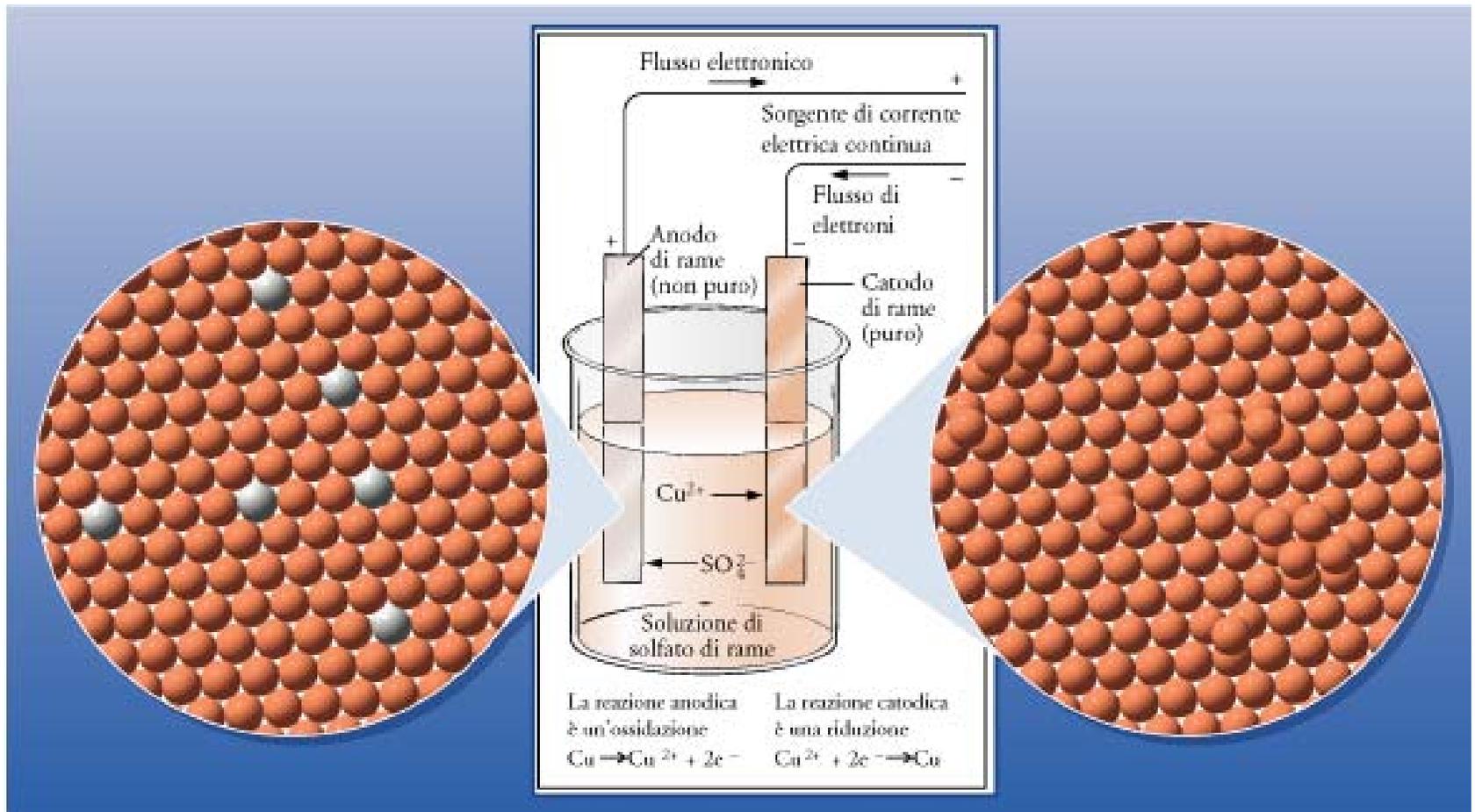


I prodotti dell'elettrolisi in caso di soluzioni acquose saline sono anche influenzati dal fenomeno della **sovratensione**, per il quale è necessario fornire una tensione aggiuntiva di 0.4-0.6 V per produrre gas come H_2 o O_2 agli elettrodi.

Riassumendo:

- i cationi dei metalli quali Au^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} ,...vengono ridotti a metallo al catodo.
- i cationi dei metalli alcalini e alcalini-terrosi e Al non vengono ridotti e si scarica di preferenza H_2 .
- tra gli anioni, gli alogenuri (eccetto F^-) vengono ossidati di preferenza rispetto all' O_2 , mentre ossoanioni come SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-} non si ossidano perché i non metalli sono già nel loro stato di ossidazione più elevato.

L'elettrolisi viene utilizzato anche per processi industriali come l'elettrodeposizione o per la raffinazione dei metalli (es. Cu).



Relazione tra quantità di carica e quantità di prodotto

Questa relazione è descritta dalla Legge di Faraday:

La quantità di sostanza che viene prodotta ad ogni elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che passa nella cella.

Per applicare la Legge di Faraday è necessario:

- bilanciare la semireazione che avviene all'elettrodo in modo da trovare quanti elettroni servono per fare reagire una mole di prodotto (o consumare una mole di reagente)
- valutare le moli di elettroni fornite (o necessarie) sulla base della quantità di carica che passa nella cella
- correlare le moli di elettroni alle quantità di sostanza

La quantità di carica è pari a:

$$q = I \times t$$

q = quantità di carica in Coulomb

I = intensità di corrente in Ampere

t = tempo durante il quale la corrente passa nella cella



Esercizio: Quanto tempo è necessario per produrre 3 grammi di $\text{Cl}_{2(g)}$ per via elettrolitica da una soluzione acquosa di NaCl fornendo una corrente di 12 A?

Per prima cosa calcoliamo le moli di Cl_2 :

$$\text{moli } \text{Cl}_{2(g)} = \frac{3}{70.9} = 4.23 \times 10^{-2}$$

La reazione anodica è la seguente:



Le moli di elettroni necessarie sono:

$$\text{moli } e^- = 2 \times 4.23 \times 10^{-2} = 8.46 \times 10^{-2}$$



La carica associata agli elettroni è:

$$1 : 96500 = 8.46 \times 10^{-2} : q \quad q = 96500 \times 8.46 \times 10^{-2} = 8164 \text{ C}$$

Il tempo necessario è:

$$q = I \times t \quad t = \frac{q}{I} = \frac{8164}{12} = 680.3 \text{ s}$$

Chimica Nucleare

La Chimica Nucleare si interessa dello studio delle proprietà e delle trasformazioni che coinvolgono i nuclei degli elementi.

E' noto da tempo che molti elementi, in particolare quelli con numero atomico > 83 , sono capaci di emettere spontaneamente delle radiazioni (particellari e non) cosiddette ionizzanti perché interagendo con la materia producono ioni.

Tale fenomeno è meglio noto come **radioattività**.

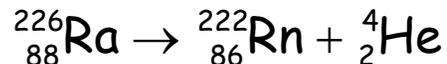
La radioattività delle sostanze trova numerose applicazioni, soprattutto in campo biomedico, sia in ambito diagnostico che in quello terapeutico.

Le reazioni nucleari sono inoltre molto studiate sia per la produzione di energia che, purtroppo, nella produzione di armamenti.

Le radiazioni emesse possono essere costituite da:

- particelle α
- particelle β
- positroni
- raggi γ

A differenza delle reazioni chimiche classiche quelle nucleari sono caratterizzate dal fatto che la trasformazione di materia coinvolge i nuclei degli elementi. Per questo motivo in una reazione nucleare un elemento si trasforma in un altro elemento:



Il bilanciamento di una reazione nucleare comporterà quindi che la somma dei numeri atomici e dei numeri di massa dei reagenti sarà uguale a quello dei prodotti.

- particelle α

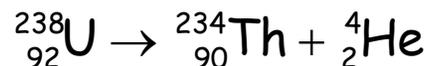
Sono nuclei di atomi di ${}^4_2\text{He}$.

Sono molto ionizzanti, ma hanno un potere penetrante limitato (non riescono a superare un foglio di carta).

Hanno una velocità pari a circa il 10 % di quella della luce.

Sono deviati da campi magnetici ed elettrici (sono particelle cariche positive).

Vengono principalmente emessi da nuclei con $Z > 80$)



- particelle β

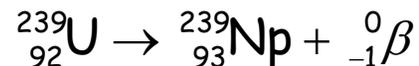
Hanno le stesse proprietà degli elettroni.

Sono cariche negativamente e vengono deflesse da campi magnetici ed elettrici in modo opposto rispetto alle particelle α , ma in misura maggiore.

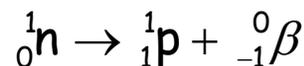
Hanno un potere ionizzante minore delle particelle α , ma hanno un maggiore potere penetrante (vengono bloccati da un lamina di piombo dello spessore di 5 mm). Hanno una velocità pari a circa il 90 % di quella della luce.

Una particella β non possiede numero atomico, ma la sua carica negativa viene considerata equivalente ad un numero atomico -1 . La massa è trascurabile ed il numero di massa è 0. Vengono indicate come ${}_{-1}^0\beta$.

Il decadimento β determina un aumento del numero atomico, lasciando invariato il numero di massa:



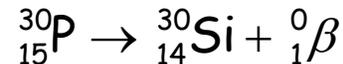
Si pensa che il decadimento β sia il risultato della trasformazione di un neutrone in protone che determina il rilascio di un elettrone:



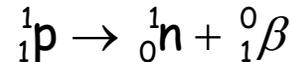
- positroni

Sono particelle con caratteristiche analoghe a quelle delle particelle β eccetto per la carica che è $+1$. Indicati come ${}^0_1\beta$.

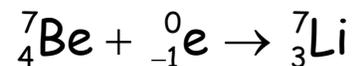
Vengono di norma emessi dai nuclei radioattivi artificiali degli elementi leggeri:



Si pensa che l'emissione di positroni sia il risultato della trasformazione di un protone in neutrone:



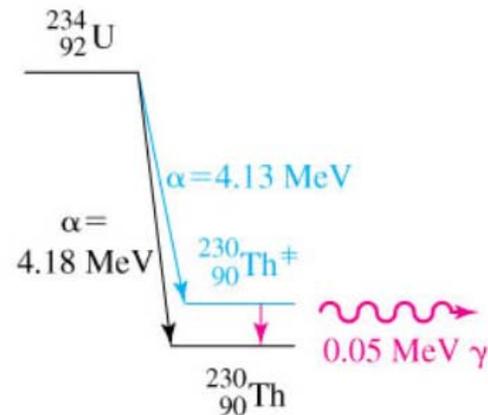
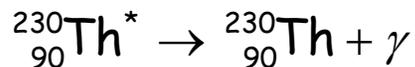
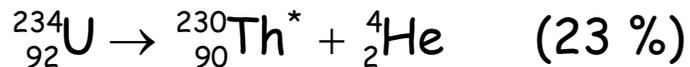
Lo stesso effetto dell'emissione positronica si osserva nella cattura elettronica nella quale il nucleo di un elemento cattura un elettrone degli strati interni e come conseguenza un protone viene trasformato in neutrone. Il processo è accompagnato dall'emissione di raggi X. :



- raggi γ

Alcuni processi di decadimento radioattivo lasciano il nucleo in uno stato eccitato. Il nucleo perde quindi energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche di tipo γ . Sono radiazioni molto energetiche ed molto penetranti (bloccate da un blocco di Pb dello spessore di 10 cm).

Non vengono deflesse da campi magnetici e campi elettrici.

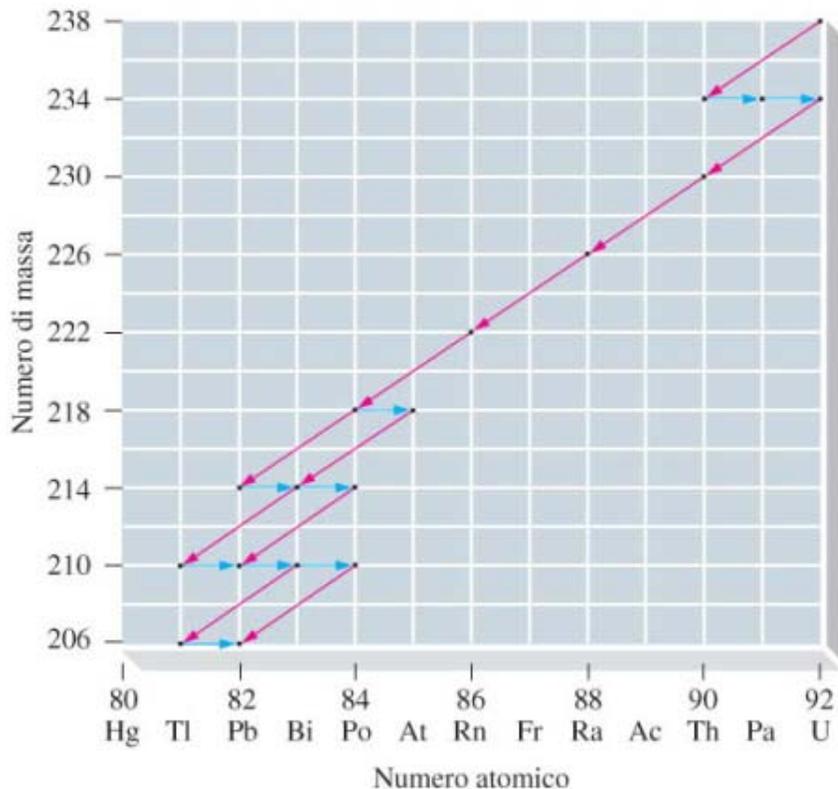
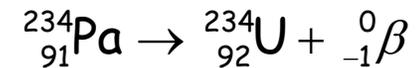
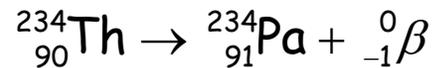
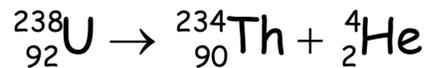


Nel decadimento radioattivo dell'U-234 circa il 23 % dei nuclei si trasforma per emissione α in nuclei di Th-230 eccitati che rilasciano l'energia sotto forma di raggi γ . Il restante 77 % decade senza emissione di raggi γ .

Serie di decadimento radioattivo

I nuclidi con numero atomico > 83 sono tutti radioattivi e tendono a trasformarsi in nuclidi più piccoli. Queste reazioni nucleari continuano fino a quando si forma un nuclide stabile.

Es:



— Emissione α

— Emissione β

Questa serie termina con il nuclide ${}_{82}^{206}\text{Pb}$

Sono molto pochi gli isotopi naturali leggeri radioattivi (es. K-40)

Isotopi radioattivi artificiali ed elementi sintetici

Nuclidi artificiali possono essere ottenuti attraverso il bombardamento di un nuclide naturale con particelle o con altri nuclidi leggeri:



Il nuclide P-30 fu il primo nuclide artificiale prodotto nel 1934.

Nel 1940 venne prodotto il primo elemento artificiale a seguito del bombardamento neutronico di U-238:



Successivamente, attraverso reazioni simili, si sono ottenuti tutti gli elementi con $Z > 92$ (elementi transuranici e transattinidi).

Queste reazioni vengono fatte avvenire nei ciclotroni nei quali particelle cariche vengono accelerate mediante campi elettrici e magnetici in modo da aumentare la loro energia prima di farle reagire con i nuclidi.

1A (1)												7A (17)				8 (18)				
2A (2)												3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)			
3B (3)		4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)				
109 1 H		104 4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na		12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
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			
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			
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			
87 Fr	88 Ra	89 **Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110 Nov. 1994	111 Dic. 1994										

* Serie di lantanidi

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
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

** Serie degli attinidi

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
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Elementi transattinidi

Elementi transuranici

Velocità del decadimento radioattivo

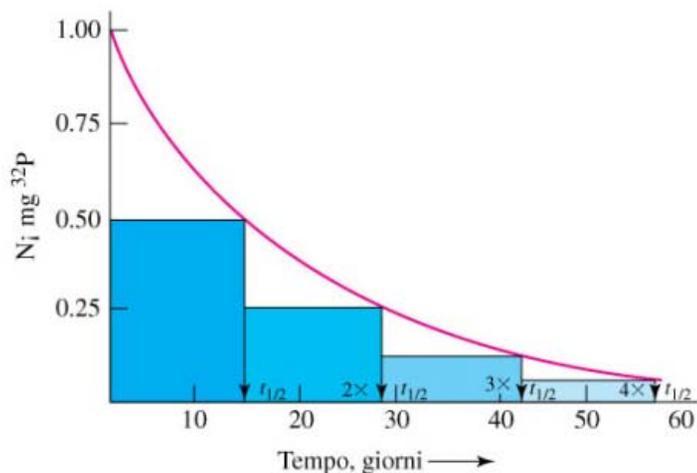
La velocità con cui un nuclide radioattivo decade (detta anche **attività, A**) è direttamente proporzionale al numero di nuclidi presenti:

$$\text{velocità di decadimento} = A = \lambda \times N$$

λ è la costante di decadimento (s^{-1}) ed N è il numero di nuclidi presenti.

Il processo di decadimento radioattivo è del primo ordine (la velocità di decadimento è assimilabile alla velocità di reazione, λ alla costante di velocità, N alla concentrazione dei reagenti)

Per un processo del primo ordine la velocità del processo può essere definita dal tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$):



$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

In questo caso, $t_{1/2}$ indica il tempo in cui la metà del numero di nuclidi radioattivi decade.

Valori di $t_{1/2}$ di alcuni nuclidi

Nuclide	$t_{1/2}$	Nuclide	$t_{1/2}$	Nuclide	$t_{1/2}$
${}^3_1\text{H}$	12.3 anni	${}^{40}_{19}\text{K}$	1.25×10^9 anni	${}^{214}_{84}\text{Po}$	0.16 ms
${}^{14}_6\text{C}$	5730 anni	${}^{80}_{35}\text{Br}$	17.6 min	${}^{222}_{86}\text{Rn}$	3.8 giorni
${}^{13}_8\text{O}$	8.7 ms	${}^{90}_{38}\text{Sr}$	27.7 anni	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	1600 anni
${}^{28}_{12}\text{Mg}$	21 h	${}^{131}_{51}\text{I}$	8 giorni	${}^{234}_{90}\text{Th}$	24.1 giorni
${}^{32}_{15}\text{P}$	14.3 giorni	${}^{137}_{55}\text{Cs}$	30.2 anni	${}^{238}_{92}\text{U}$	4.51×10^9 anni
${}^{35}_{16}\text{S}$	88 giorni				

Più è piccolo $t_{1/2}$ maggiore è l'attività del nuclide

Datazioni con isotopi radioattivi

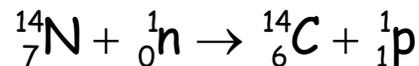
Negli organismi viventi esiste un equilibrio tra i diversi isotopi naturali del carbonio (C-12, C-13 e C-14 radioattivo). In altre parole il contenuto di C-14 in un organismo vivente è noto ed è mantenuto costante dalle sue interazioni con l'ambiente.

Quando l'organismo muore, l'equilibrio si spezza poiché non è possibile fornire isotopo C-14 "fresco".

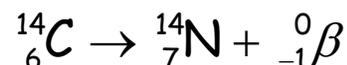
Per questo motivo la quantità di isotopo C-14 inizia a diminuire con un tempo di semivita pari a 5730 anni.

Dal confronto tra l'attività del campione al momento del ritrovamento e quella al momento della sua morte (nota perché costante per tutti gli organismi viventi) è possibile calcolare approssimativamente la data della morte.

L'isotopo C-14 si forma negli strati alti dell'atmosfera per bombardamento neutronico dell'azoto...



...e decade per emissione β



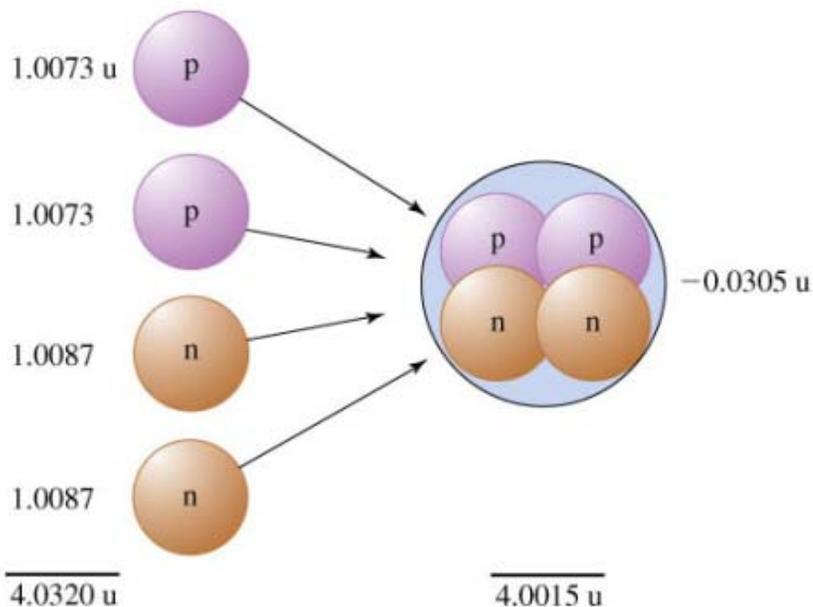
Energia delle reazioni nucleari

Le reazioni nucleari coinvolgono energie enormemente superiori a quelle coinvolte nelle trasformazioni chimiche classiche.

L'energia coinvolta in un processo nucleare può essere stimata dalla conseguente variazione di massa della reazione in accordo con la relazione di Einstein:

$$E = mc^2$$

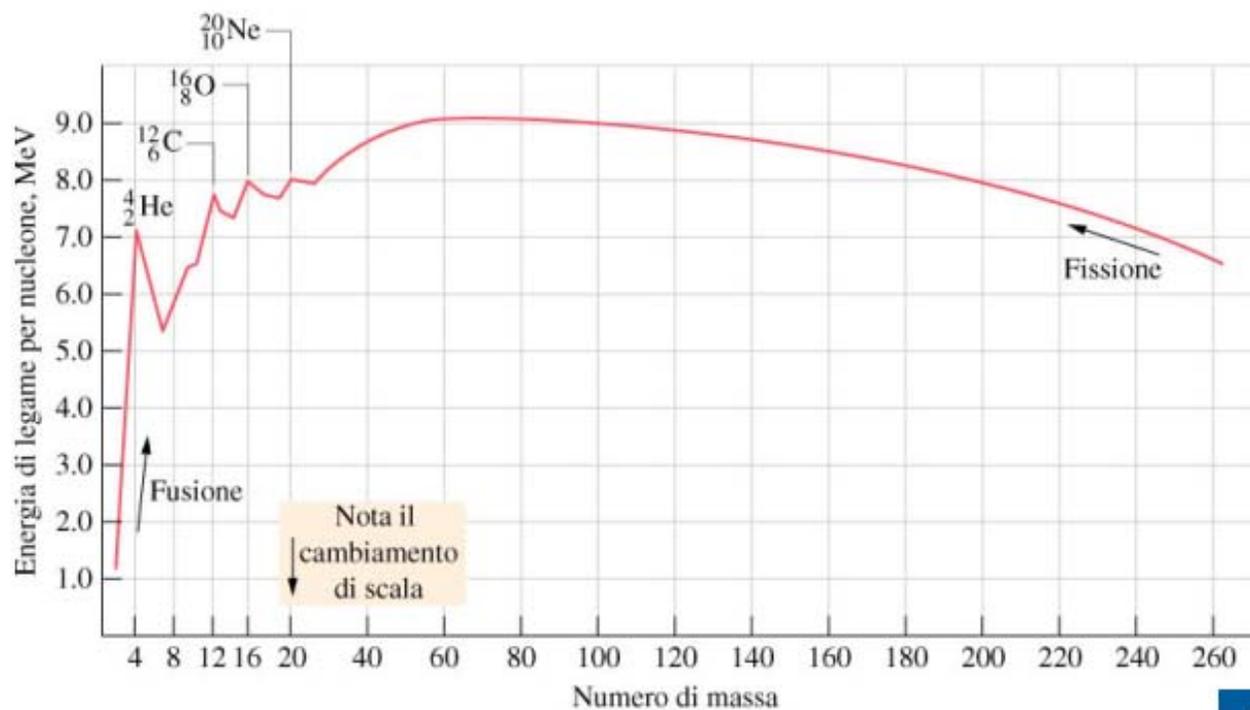
Nelle reazioni chimiche l'energia è così piccola che le variazioni di massa non possono essere misurate.



Variazione di massa accompagnata alla formazione di una particella α

L'energia associata a questo difetto di massa (28.4 MeV) corrisponde all'energia di legame nucleare cioè la forza che tiene unite le particelle all'interno del nuclide. Dividendo per il numero di nucleoni (in questo caso 4) otteniamo l'energia di legame media per nucleone.

Se si riporta questa energia di legame media per nucleone per i vari nuclidi in funzione del numero di nucleoni (numero di massa) si ottiene il seguente grafico:



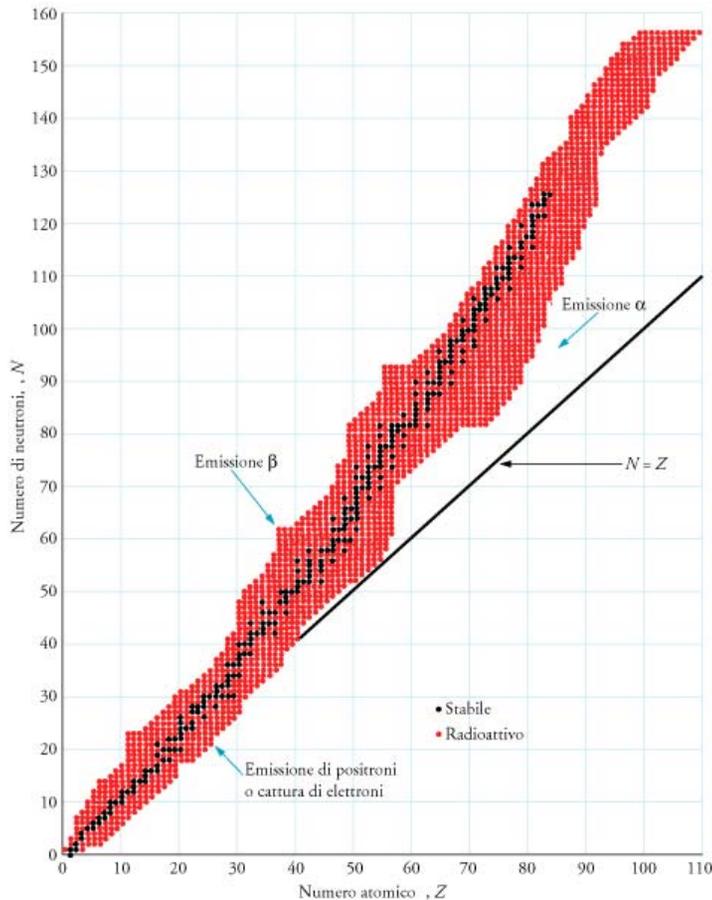
La massima forza di legame si osserva per valori di A intorno a 60.

Ciò significa che ci si aspetta un rilascio di energia sia a seguito della **fusione** di nuclidi piccoli, sia a seguito della **fissione** di nuclidi grandi.

In effetti queste sono le due modalità attraverso cui è possibile ottenere energia da reazioni nucleari.

Stabilità dei nuclidi

Se si osservano le caratteristiche dei nuclidi stabili naturali ci si accorge che la maggioranza di essi (circa 60 %) possiede un numero pari di protoni e neutroni, una parte (38 %) possiede un numero dispari di una delle due particelle e solo una piccolissima percentuale (circa 1.5 %) possiede un numero dispari di protoni e neutroni (${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$).

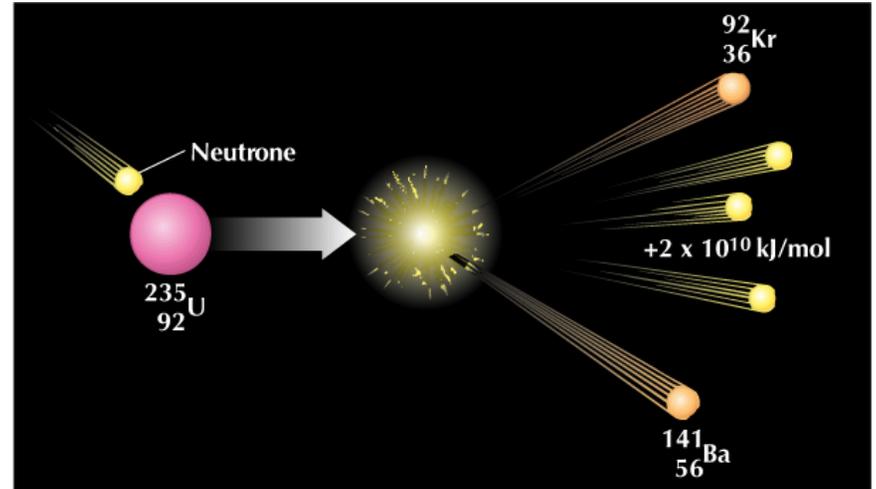
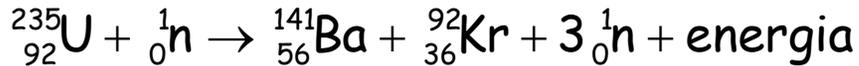


Tutti i nuclei con $Z > 83$ sono radioattivi. Con un numero così elevato di protoni è difficile tenere insieme queste particelle nel nucleo.

L'emissione β riduce il numero di neutroni ed aumenta quello dei protoni, mentre l'emissione di positroni o la cattura di elettroni aumenta i neutroni a scapito dei protoni.

Fissione nucleare

Alcuni nuclidi (con $Z > 60$) bombardati con neutroni danno luogo ad un processo di fissione nucleare capace di generare nuclidi più piccoli ed energia:

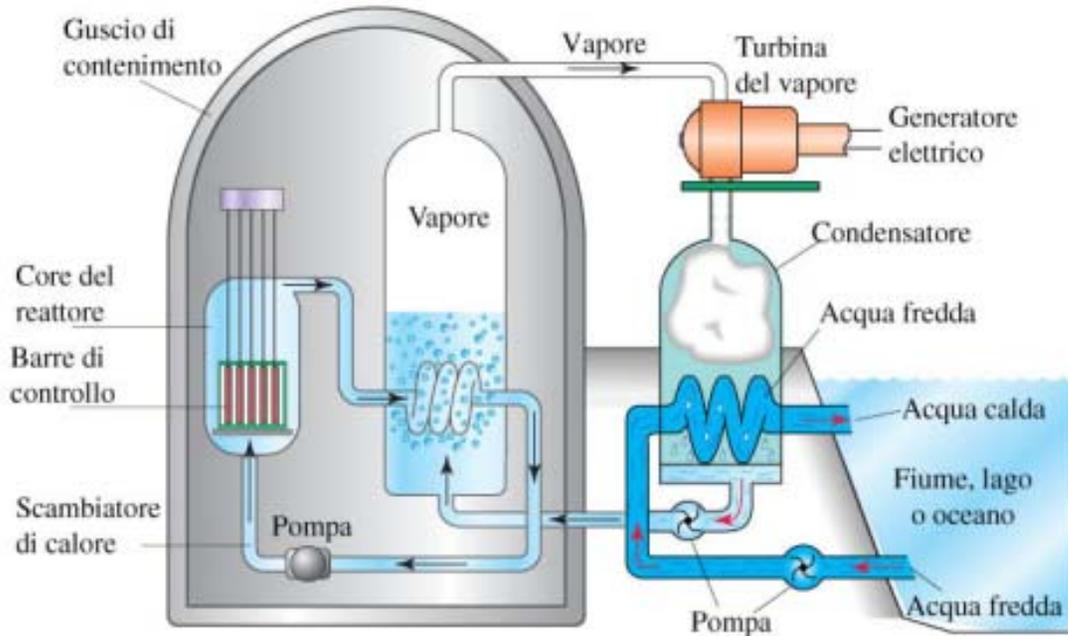


I nuclidi che si comportano in questo modo sono detti fissili.

L'energia liberata per unità di massa di nuclide è di alcuni milioni di volte superiore rispetto a quella liberata dalla combustione della stessa quantità di carbone.

I neutroni prodotti possono dar luogo ad una reazione a catena che se incontrollata porta ad un'esplosione (bomba atomica). La reazione può essere controllata utilizzando una quantità di nuclide non superiore a quella critica.

Una reazione di fissione controllata è quella che avviene in un reattore nucleare per la produzione di energia.



Il nocciolo del reattore (contenente U) è sospeso in acqua ad elevata pressione.

Lo scopo dell'acqua è duplice: 1) migliora l'efficacia del processo di fissione, 2) permette all'energia liberata di essere utilizzata per far funzionare una turbina a vapore collegata ad un generatore elettrico. Le barre di controllo (di norma di Cd) vengono immerse nel reattore per rallentare il processo di fissione.

Anziché utilizzare un nuclide fissile, può essere vantaggioso utilizzare un nuclide fertile, capace cioè di generare nuclidi fissili (reattori autofertilizzanti)

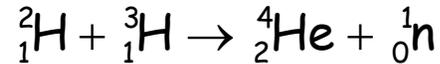
Ad es.: U-238 (che costituisce il 99.3 % di U) se bombardato da neutroni può produrre il nuclide fissile Pu-239.

I grandi vantaggi di questi reattori sono limitati soprattutto da problemi relativi allo smaltimento delle scorie. (Il Pu è uno degli elementi più tossici)

Fusione nucleare

E' il processo che produce energia nel sole.

La reazione di fusione più facilmente realizzabile è quella tra deuterio e trizio:



La fattibilità di una reazione di fusione controllata è ancora da dimostrare. Numerosi sono i problemi da risolvere, in particolare le temperature richieste per costringere i due nuclidi a reagire sono elevatissime e sono ancora più elevate (40 milioni di gradi) per pensare di realizzare una reazione che si autosostiene, cioè che produce più energia di quella che serve per innescarla.

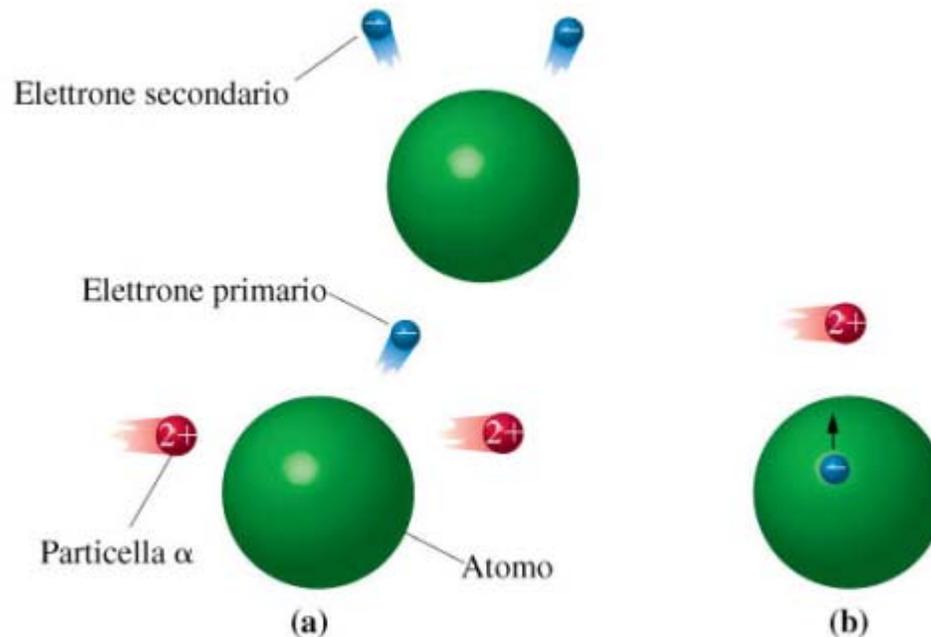
Se i problemi tecnologici saranno risolti i vantaggi della fusione saranno enormi. Le fonti naturali di deuterio e trizio garantirebbero energia per circa 1 milione di anni.

Effetti della radiazione sulla materia

Le radiazioni emesse dai nuclidi radioattivi sono ionizzanti.

Il loro potere ionizzante diminuisce passando da particelle α , a particelle β a raggi γ .

La materia si ionizza a seguito dell'urto con la radiazione e anche gli elettroni emessi possono a loro volta ionizzare.



Il semplice passaggio di una particella α , anche se non in grado di ionizzare, può eccitare la materia che tornando allo stato fondamentale emette una radiazione elettromagnetica.

Applicazioni degli isotopi radioattivi nel settore biomedico

Oltre alle applicazioni più note nel settore energetico e in quello bellico, nuclidi radioattivi trovano importanti applicazioni nel settore biomedico:

- agenti terapeutici antitumorali (radioterapia)

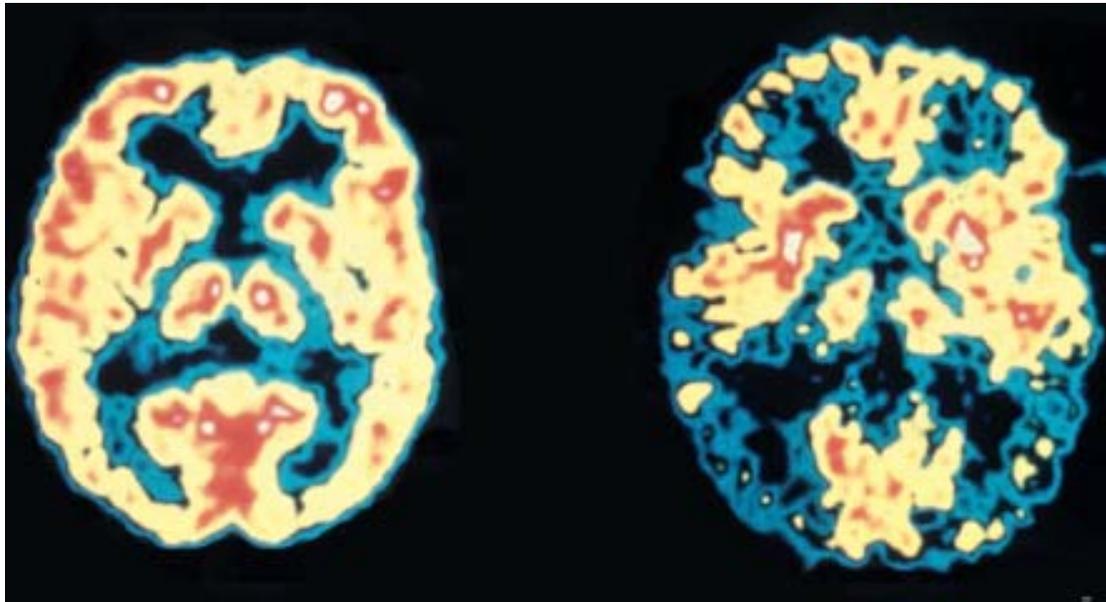
Radiazioni ionizzanti, che sono tra i fattori cancerogenici, possono essere utilizzati per curare i tumori.

Lo scopo è quello di colpire nel modo più selettivo possibile, uccidendole, le cellule cancerose rispetto a quelle sane utilizzando fasci di radiazioni (raggi X o γ) focalizzati sul tumore oppure somministrando nuclidi (per es. α -emittenti) capaci di accumularsi nelle cellule tumorali.

- agenti diagnostici

Se si sostituisce all'interno di una molecola di interesse diagnostico un nuclide stabile con un isotopo radioattivo a bassa tossicità (per es. capace di emettere positroni) è possibile registrare delle immagini capaci di visualizzare la presenza della molecola "marcata" nell'organismo e identificare anomalie nella sua distribuzione.

Immagini PET (Positron Emission Tomography) cerebrali dopo la somministrazione di glucosio marcato con l'isotopo C-11 (capace di emettere positroni)



Cervello normale

Morbo di Alzheimer

Chimica Inorganica

E' il settore della chimica che si interessa allo studio sistematico delle proprietà chimico-fisiche degli elementi della tavola periodica.

1A (1)												3A (13)				4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)			
Idrogeno 1 H		2A (2)												Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neon 10 Ne				
Litio 3 Li		Berillio 4 Be											Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar					
Sodio 11 Na		Magnesio 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Cripto 36 Kr					
Potassio 19 K		Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe					
Rubidio 37 Rb		Stronzio 38 Sr	Ittριο 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Technezio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Olio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radon 86 Rn					
Cesio 55 Cs		Bario 56 Ba	Lantanio 57 *La	Hafnio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Francio 87 Fr	Rafio 88 Ra	Attinio 89 **Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hassio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nihoborio 107 Ns	Hassio 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Scandio 110 No, 1994	Scandio 111 Dc, 1994

* Serie di Lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolino 64 Gd	Terbio 65 Tb	Duprosio 66 Dy	Osmio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Itterbio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	----------------------	--------------------	----------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinidio 91 Pa	Uranio 92 U	Nettunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	---------------------------	-------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Idrogeno

										Metalli								Metalloide								Non-metalli									
1A (1)		2A (2)												3A (13)		4A (14)		5A (15)		6A (16)		7A (17)		8 (18)											
Idrogeno 1 H														Boro 5 B		Carbonio 6 C		Azoto 7 N		Ossigeno 8 O		Fluoro 9 F		Elio 2 He											
Litio 3 Li		Berillio 4 Be												Alluminio 13 Al		Silicio 14 Si		Fosforo 15 P		Zolfo 16 S		Cloro 17 Cl		Argo 18 Ar											
Sodio 11 Na		Magnesio 12 Mg		3B (3)		4B (4)		5B (5)		6B (6)		7B (7)		8B (8) (9) (10)		1B (11)		2B (12)																	
Potassio 19 K		Calcio 20 Ca		Scandio 21 Sc		Titanio 22 Ti		Vanadio 23 V		Cromo 24 Cr		Manganese 25 Mn		Ferro 26 Fe		Cobalto 27 Co		Nichel 28 Ni		Rame 29 Cu		Zinco 30 Zn		Gallio 31 Ga		Germanio 32 Ge		Arsenico 33 As		Selenio 34 Se		Bromo 35 Br		Cripto 36 Kr	
Rubidio 37 Rb		Stronzio 38 Sr		Itticio 39 Y		Zirconio 40 Zr		Niobio 41 Nb		Molibdeno 42 Mo		Tecnizio 43 Tc		Rutenio 44 Ru		Rodio 45 Rh		Palladio 46 Pd		Argento 47 Ag		Cadmio 48 Cd		Indio 49 In		Stagno 50 Sn		Antimonio 51 Sb		Tellurio 52 Te		Iodio 53 I		Xeno 54 Xe	
Cesio 55 Cs		Bario 56 Ba		Lantanio 57 +La		Hafnio 72 Hf		Tantalio 73 Ta		Tungsteno 74 W		Renio 75 Re		Osmio 76 Os		Iridio 77 Ir		Platino 78 Pt		Oro 79 Au		Mercurio 80 Hg		Tallio 81 Tl		Piombo 82 Pb		Bismuto 83 Bi		Polonio 84 Po		Astatio 85 At		Radon 86 Rn	
Francio 87 Fr		Rado 88 Ra		Attinio 89 +Ac		Rutherfordio 104 Rf		Hafnio 105 Ha		Seaborgio 106 Sg		Nihobio 107 Ns		Hassium 108 Hs		Meitnerio 109 Mt		Sofio 110 Nov. 1994		Scandrio 111 Dic. 1994															

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolinio 64 Gd	Terbio 65 Tb	Duprosio 66 Dy	Olmio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Itterbio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	----------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Nettunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	-------------------------	-------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

E' l'atomo più piccolo essendo costituito da un solo protone circondato da un singolo elettrone in un orbitale 1s.

A dispetto della sua semplicità strutturale è uno degli elementi più importanti.

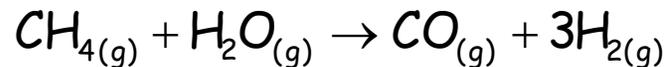
La sua fusione nucleare a elio fornisce l'energia solare.

Costituisce il 90% di tutti gli atomi esistenti nell'universo, ma sulla Terra è presente in forma elementare (molecola biatomica H₂) solo in piccola quantità.

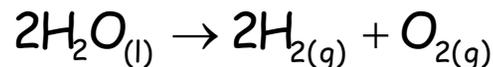
L'idrogeno è però abbondantissimo in forma combinata, principalmente con l'ossigeno nell'H₂O.

L'H₂ allo stato standard è un gas apolare incolore ed inodore. A pressione atmosferica condensa a -253°C e solidifica a -259°C.

Industrialmente viene prodotto durante i processi di raffinazione del petrolio:



In laboratorio lo si può ottenere per elettrolisi dell'acqua:



Principali usi:

- celle a combustibile
- reagente per sintesi industriali (NH₃, metanolo,...)
- produzione di metalli con E⁰ > 0.



E' molto reattivo e reagisce con quasi tutti gli elementi.

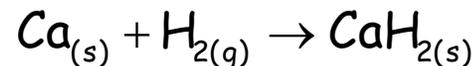
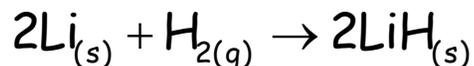
I suoi composti principali sono gli idruri che si suddividono in:

- Ionici**
- Covalenti (o molecolari)**
- Metallici (o interstiziali)**

- Idruri ionici

Sono quelli formati da idrogeno e un metallo alcalino o alcuni metalli alcalino-terrosi (Ca, Sr, Ba).

Sono solidi ionici bianchi che si formano dagli elementi:



In acqua, questi idruri danno luogo ad una reazione basica dovuta all'azione riducente dello ione idruro H^- :



Lo ione H^- è un potente riducente; per esempio è in grado di ridurre Ti(IV) a metallo:



- Idruri covalenti

L'idrogeno reagisce con i non metalli per formare idruri covalenti o molecolari, come CH_4 , NH_3 , H_2O , HF ,...

Molti sono gassosi, alcuni sono liquidi o solidi.

Il numero di ossidazione dell'idrogeno è principalmente +1.

Le condizioni di sintesi sono piuttosto variabili e dipendono dalla reattività del non metallo:



- Idruri metallici

Molti elementi di transizione formano idruri metallici o interstiziali, in cui le molecole di H_2 e gli atomi di H occupano gli interstizi della struttura del metallo.

In realtà non sono veri e propri composti e spesso non hanno una formula definita.

Gruppo IA: metalli alcalini

																						7A	8
																						(17)	(18)
1A																	3A	4A	5A	6A	Idrogeno	Elio	
(1)																	(13)	(14)	(15)	(16)	1	2	
Idrogeno																	Boro	Carbonio	Azoto	Ossigeno	Fluoro	Neon	
1																	5	6	7	8	9	10	
H																	B	C	N	O	F	Ne	
2A											8B		1B		2B								
(2)											(8) (9) (10)		(11)		(12)								
Litio	Berillio											Aluminio	Silicio	Fosforo	Zolfo	Cloro	Argo						
3	4											13	14	15	16	17	18						
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
Scodio	Magnesio	3B	4B	5B	6B	7B				1B	2B												
11	12	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)				(11)	(12)												
Na	Mg											Gallio	Germanio	Antimonio	Selenio	Bromo	Criptone						
19	20	Scandio	Titanio	Vanadio	Cromo	Manganese	Ferro	Cobalto	Nichel	Rame	Zinco	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rubidio	Stronzio	Ittrio	Zirconio	Niobio	Molibdeno	Tecnicio	Rutenio	Rodio	Palladio	Argento	Cadmio	Indio	Stagno	Antimonio	Tellurio	Iodio	Xenone						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cesio	Bario	Lantanio	Aflorio	Tantalio	Tungsteno	Renio	Osmio	Iridio	Platino	Oro	Mercurio	Tallio	Piombo	Bismuto	Polonio	Astatio	Radone						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Francio	Radio	Attinio	Rutherfordio	Hassio	Seaborgio	Nihoborio	Hassio	Meitnerio	Scofio	Scofio													
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111													
Fr	Ra	**Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Nov. 1994														

* Serie di lantanidi

Cerio	Praseodimio	Neodimio	Prometio	Samario	Europio	Gadolino	Terbio	Diprosio	Osmio	Erbio	Tulio	Ittrio	Lutetio
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

** Serie degli attinidi

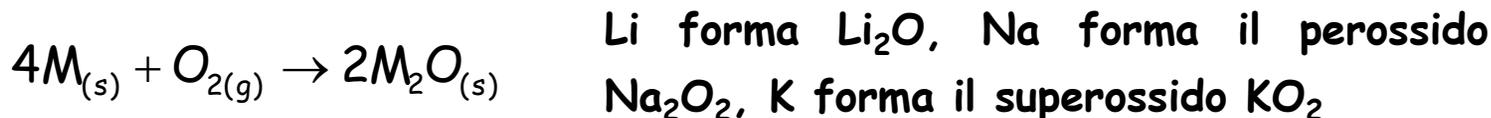
Torio	Protattinio	Uranio	Netunio	Plutonio	Americio	Curio	Berkelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelevio	Nobelio	Lavencio
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^1 .

Sono metalli teneri (deformabili), bassofondenti ($T_{fus} < 200^{\circ}\text{C}$) e poco densi.

Tutte queste proprietà sono legate alla configurazione elettronica di questi metalli. Sono gli elementi più grandi e più leggeri in ogni periodo (bassa densità), l'elettrone di valenza non è fortemente trattenuto (bassa E_i) e la forza del legame metallico è piuttosto bassa (deformabilità e bassa T_{fus}).

Sono metalli estremamente reattivi poiché sono fortissimi riducenti avendo una grande tendenza a cedere l'elettrone di valenza.



In natura sono presenti solo come cationi M^{+} .

Il Francio è un elemento radioattivo.

- Litio (Li)

E' il metallo meno denso. Viene prodotto per via elettrolitica a partire dal cloruro fuso:



Composti a base di Li si usano nella produzione di ceramiche, nei lubrificanti, nelle batterie. In farmacologia si usano contro disturbi maniaco-depressivi (es: Li_2CO_3).

- Sodio (Na)

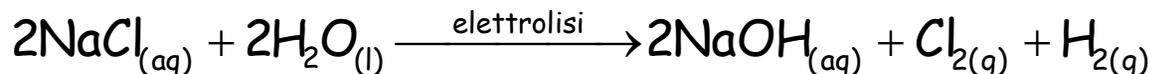
E' il 6° elemento più abbondante sulla terra; viene ottenuto con il processo Downs in cui NaCl fuso (si aggiunge CaCl_2 per abbassarne la T_{fus} da 800°C a circa 600°C) viene elettrolizzato:



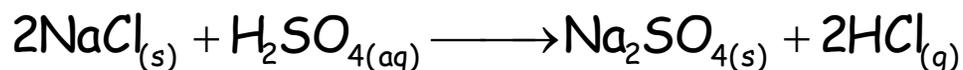
Esistono numerosi importanti composti chimici contenenti Na:

- NaCl: è uno dei composti chimici più utilizzati in campo industriale. Lo si ottiene facilmente dall'evaporazione delle acque salate. Si usa in grandi quantità nella produzione elettrolitica di NaOH e nel processo Downs.

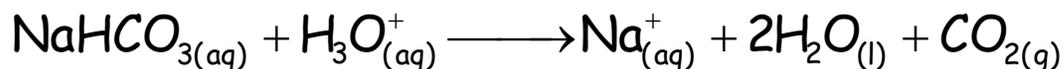
- NaOH, solido bianco ceroso. Base forte, si usa come materia prima nella produzione di numerosi composti inorganici e organici. Lo si ottiene dall'elettrolisi di soluzioni acquose di NaCl:



- Na₂SO₄, solfato di sodio, proviene soprattutto da fonti naturali oppure facendo reagire NaCl con H₂SO₄ concentrato:



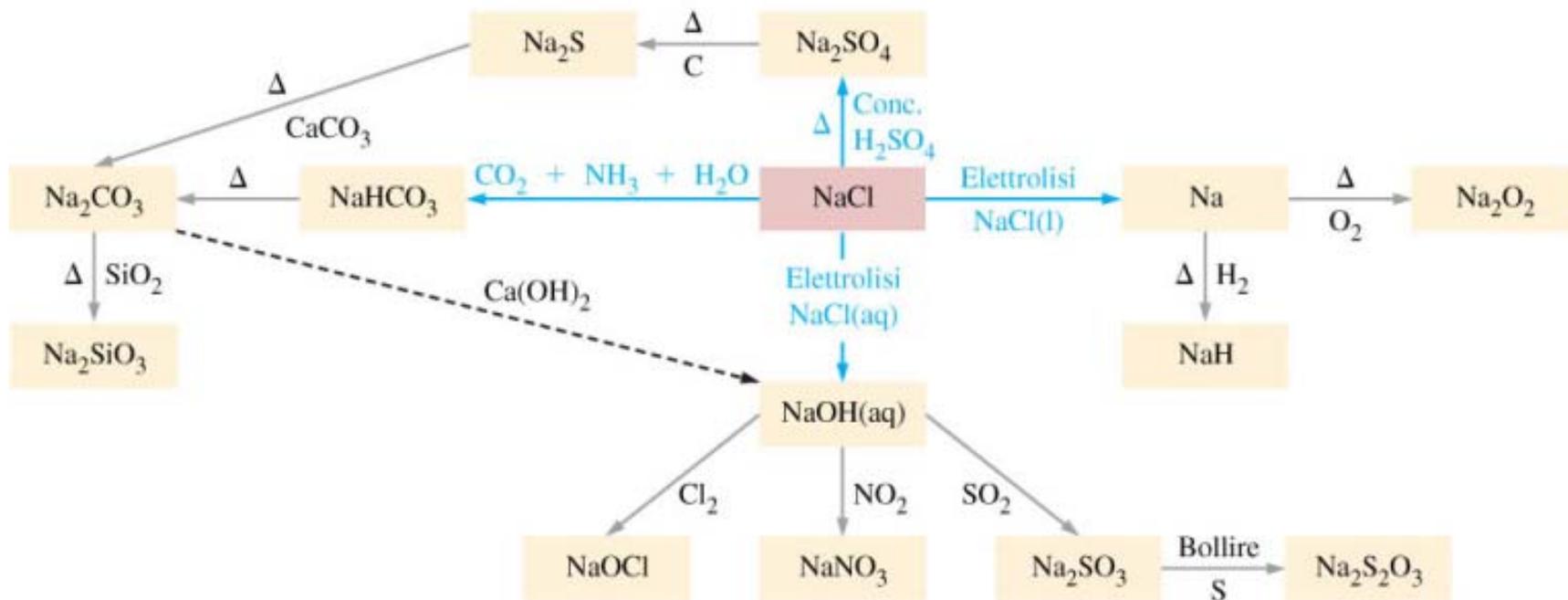
- NaHCO₃, bicarbonato di sodio, si usa per es. come antiacido o come lievito chimico:



L'ambiente acido è garantito da acidi organici (lattico, citrico, acetico,...) che possono essere presenti negli alimenti oppure forniti insieme al bicarbonato.

- Na₂CO₃, carbonato di sodio, si usa in grandi quantità nella produzione del vetro.

Relazione tra i principali composti di Na



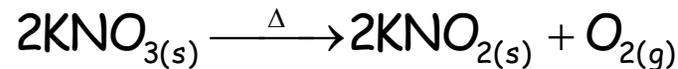
- Potassio (K)

E' leggermente meno abbondante del sodio nella crosta terrestre e viene preparato per riduzione chimica del KCl fuso con Na allo stato gassoso:



si usa soprattutto nei fertilizzanti sotto forma di cloruro o nitrato.

Quest'ultimo per riscaldamento libera ossigeno:



e viene per questo impiegato per facilitare l'accensione dei fiammiferi.

Gruppo IIA: metalli alcalino-terrosi

																						7A	8
																						(17)	(18)
1A	2A												3A	4A	5A	6A	Idrogeno	Elio					
(1)	(2)												(13)	(14)	(15)	(16)	1	2					
Midogeno	Berillio												Boro	Carbonio	Azoto	Ossigeno	Fluoro	Neo					
1	4												5	6	7	8	9	10					
H	Be												B	C	N	O	F	Ne					
3	12		3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B											
Li	Mg		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)											
11	Ca		Scandio	Titanio	Vanadio	Cromo	Manganese	Ferro	Cobalto	Nichel	Rame	Zinco	Alluminio	Silicio	Fosforo	Zolfo	Cloro	Argo					
Na	Mg		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	13	14	15	16	17	18					
19	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
K	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
37	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Rb	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
55	Ba		+La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Cs	Ba		+La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
87	Ra		**Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt														
Fr	Ra		**Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt														

* Serie di lantanidi

Cerio	Praseodimio	Neodimio	Prometio	Samario	Europio	Gadolino	Terbio	Diprosio	Osmio	Erbio	Tulio	Ittrio	Lutetio
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

** Serie degli attinidi

Torio	Protattinio	Uranio	Netunio	Plutonio	Americio	Curio	Berkelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelevio	Nobelio	Lavencio
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2 .

Allo stato elementare sono metalli teneri di colore grigio-argento con T_{fus} superiori rispetto agli alcalini (1300-700 °C scendendo nel gruppo).

Tendono a perdere facilmente i due elettroni di valenza; hanno bassa elettonegatività ed energia di ionizzazione e sono forti riducenti (valori negativi del potenziale standard di riduzione).

Le loro proprietà fanno sì che in natura si trovino solo in forma combinata sotto forma di cationi bivalenti, M^{2+} .

Il radio è un elemento radioattivo.

Gli elementi più pesanti, Ca, Sr e Ba, mostrano reattività del tutto simili ai metalli alcalini.

- Berillio (Be)

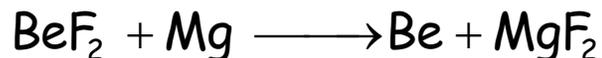
E' piuttosto raro, molto leggero con T_{fus} relativamente elevata.

Ha proprietà chimiche piuttosto "anomale" e diverse da quelle degli altri alcalino-terrosi.

Conduce molto bene il calore e resiste all'attacco di acidi ed all'ossigeno dell'aria. Per queste proprietà viene impiegato nella costruzione di aerei, missili e satelliti per comunicazione.

Dato lo scarso numero di elettroni (4) è trasparente ai raggi x per cui viene utilizzato per la costruzione di finestre per i tubi a raggi x.

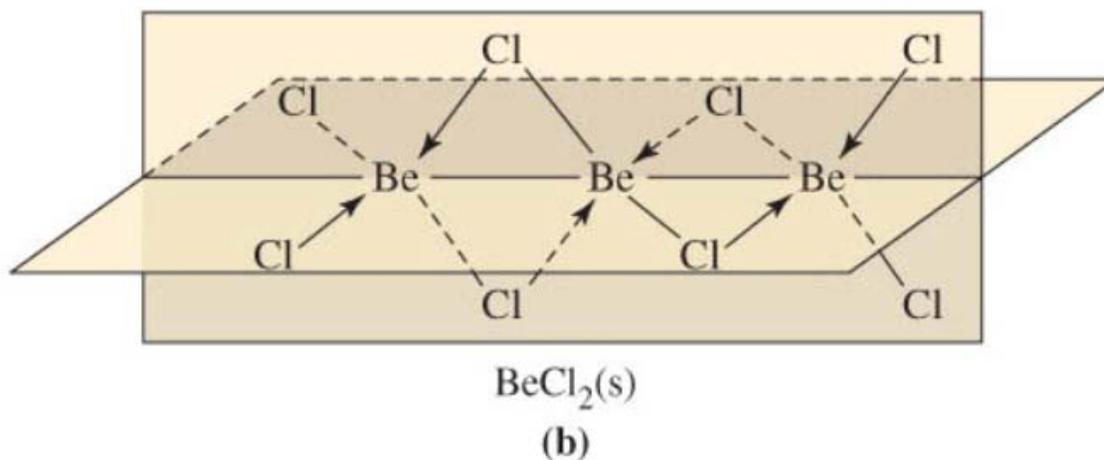
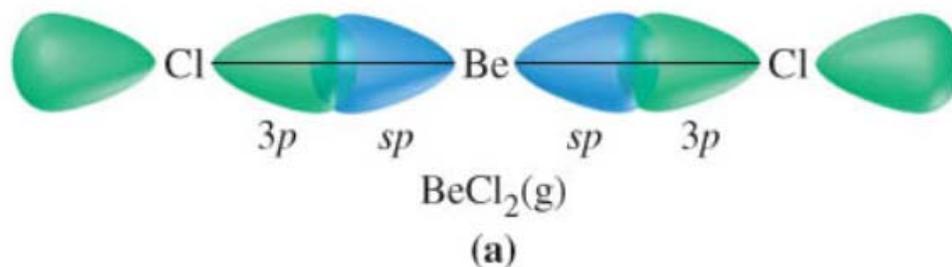
Lo si trova in diversi minerali anche preziosi come lo smeraldo e l'acquamarina (ossidi misti $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Il Be può essere preparato per riduzione di BeF_2 con Mg:



oppure per elettrolisi di $BeCl_2$.

Il Be mostra un certo carattere non metallico, infatti possiede un'elevata energia di ionizzazione e perciò una scarsa tendenza a formare lo ione Be^{2+} .

Esempio: BeCl_2 non è un solido ionico, ma covalente.



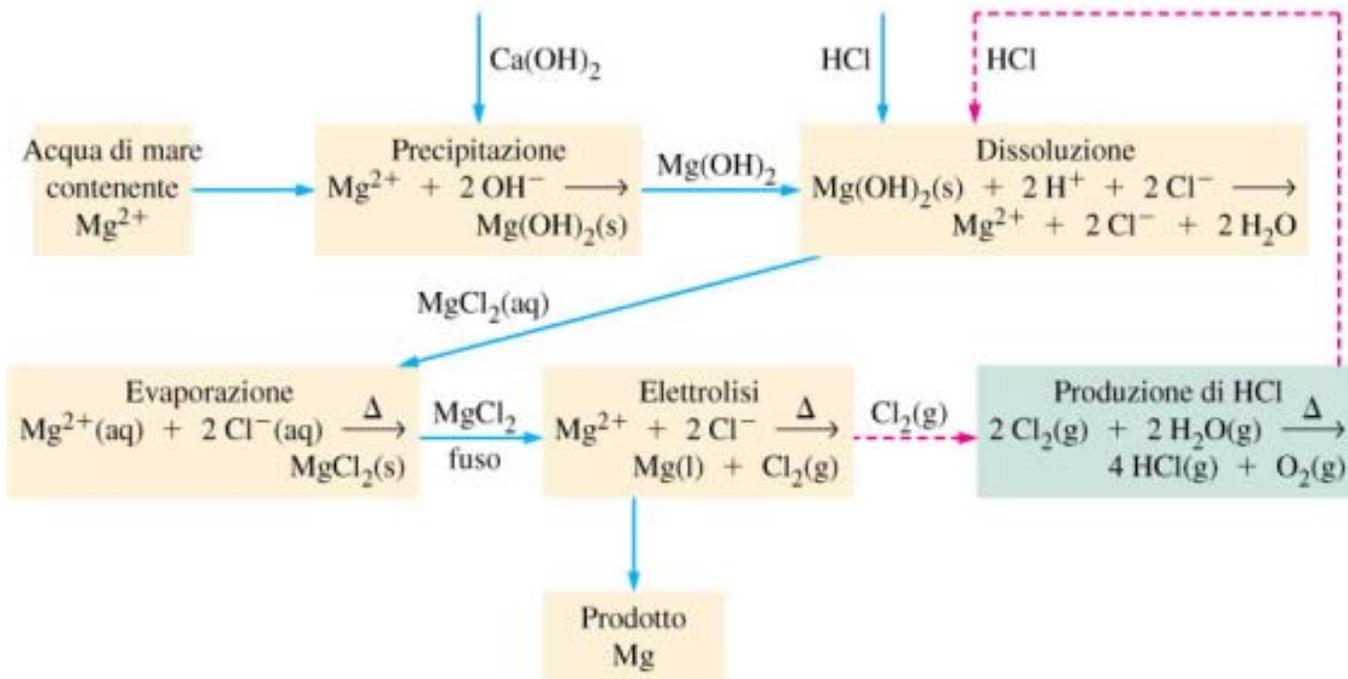
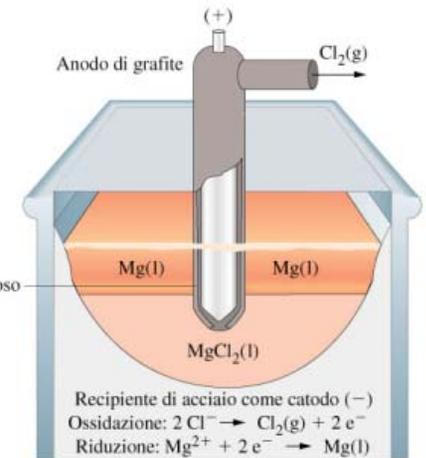
I composti di Be Sono molto tossici. Allo stato solido sono frequenti strutture tetraedriche e/o polimeriche (es: $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$, BeCl_2 , BeH_2, \dots).

- Magnesio (Mg)

Il Mg è l'8° elemento più abbondante sulla crosta terrestre.

Le due fonti principali sono i minerali dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e magnesite (MgCO_3). Si trova anche nell'acqua di mare come ione Mg^{2+} .

Si ottiene dalla elettrolisi di MgCl_2 fuso (processo Dow).



La sua elevata reattività ne determina l'uso nei flash fotografici, nei razzi, nei fuochi d'artificio, mentre la sua bassa densità lo rende un componente fondamentale in numerose leghe.

Anche in campo biologico il Mg gioca un importante ruolo essendo un cofattore essenziale nella defosforilazione di metaboliti energetici (es. ATP) ed essendo presente nella struttura della clorofilla.

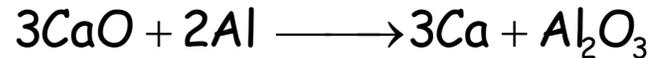
In farmacologia si usano alcuni sali di Mg (es. uso di MgSO_4 come lassativo).

I composti di Mg sono principalmente ionici.

- MgO , ossido molto refrattario ($T_{\text{fus}} 2800^\circ\text{C}$).
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$, base debole perché poco solubile in acqua dove forma una sospensione colloidale ad attività antiacida e lassativa.
- Clorofilla, pigmento di colore verde fondamentale nei processi di respirazione vegetale in cui uno ione Mg^{2+} è coordinato da un anello porfirinico.

- Calcio (Ca)

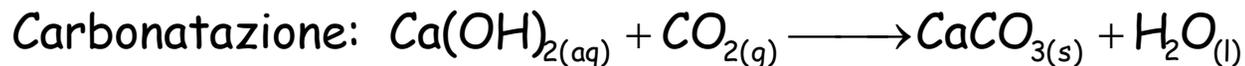
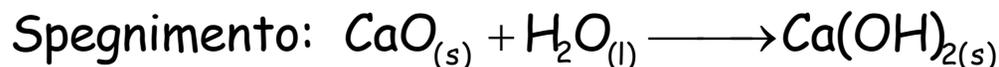
Il Ca è il 5° elemento più abbondante sulla crosta terrestre dove lo si trova principalmente sotto forma di calcare (CaCO_3), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fluorite (CaF_2). Il metallo lo si può ottenere per elettrolisi di CaCl_2 fuso o per riduzione di CaO con alluminio:



E' importante in campo biologico per la sua mediazione, come Ca^{2+} , nella trasmissione degli impulsi nervosi e la contrazione muscolare.

Sono numerosi i composti di calcio di interesse:

- CaCO_3 , bianco, ha parecchi utilizzi industriali (additivo nella carta, plastica, gomma, materiali edili, alimenti, cosmetici, prodotti farmaceutici). Si ottiene in forma pura dal calcare:



Il calcare è il responsabile delle formazioni naturali delle grotte calcaree.

L'equilibrio coinvolto principale è:



- CaO , detta anche calce viva, si produce dalla calcinazione del calcare. Utilizzato nel trattamento delle acque, nell'eliminazione di SO_2 dai gas di scarico delle centrali elettriche a olio, in metallurgia nella preparazione di svariati metalli (per es. Fe).
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, detta anche calce spenta, anch'essa si produce nel processo di purificazione di CaCO_3 . Miscelata con sabbia e acqua forma la malta utilizzata nella posa dei mattoni che poi per disidratazione e successiva carbonatazione si converte in CaCO_3 .

Il Calcio è anche il componente principale delle strutture rigide degli esseri viventi.

Guscio dei molluschi => CaCO_3

ossa => $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (un uomo adulto contiene circa 1 kg di Ca)

smalto dei denti => $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (idrossiapatite)

L'idrossiapatite non è molto resistente all'attacco degli acidi a differenza della fluoroidrossiapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, che si forma in presenza di ioni fluoruro.

- Altri elementi (Stronzio, Sr, bario, Ba)

Sr e Ba si trovano in natura come solfati e carbonati, mentre i metalli si ottengono per riduzione degli ossidi con alluminio. Il Ba si usa come trappola nei tubi a vuoto sfruttando la sua elevata reattività nei confronti di ossigeno ed azoto.

Il BaSO_4 , sale insolubile in acqua, si usa nelle vernici e nell'industria del vetro. I composti di Ba sono molto tossici, per es. in passato BaCO_3 era usato come topicida.



Il BaSO_4 si usa come agente di contrasto per raggi X.

Essendo praticamente insolubile, non viene assorbito e non è tossico.

E' il primo gruppo del blocco p.

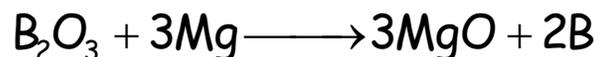
Gli elementi che lo compongono manifestano proprietà chimiche più eterogenee rispetto ai gruppi IA e IIA. Il Boro è un metalloide, mentre gli altri elementi hanno proprietà metalliche.

Possiedono come numero di ossidazione principale +3.

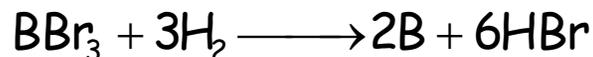
- Boro (B)

Elemento poco abbondante in natura. Si trova soprattutto nelle sorgenti calde e nei laghi vulcanici come acido borico e nei giacimenti salini come tetraborato di sodio (borace, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o kernite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Il B elementare si può ottenere come polvere marrone per riduzione con Mg:



Oppure in forma cristallina per riduzione con H_2 ad alta temperatura:

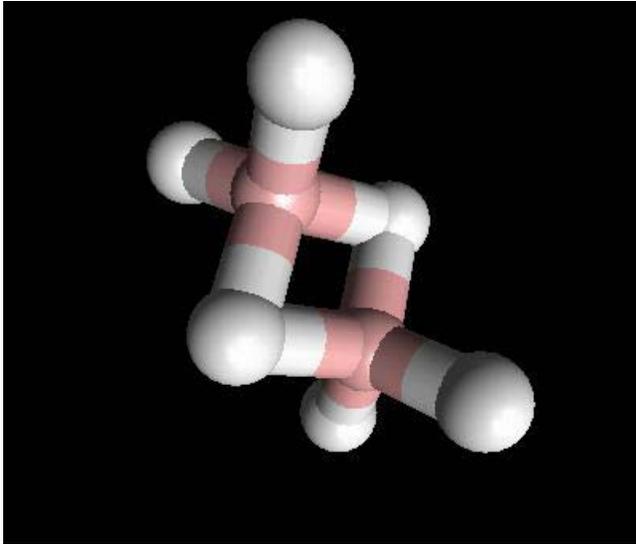


Forma legami covalenti e molecole carenti di elettroni (acidi di Lewis).

I principali composti del boro sono:

- borani, B_xH_y , sono gli idruri del Boro. Ve ne sono numerosi. Si decompongono all'aria e in acqua e sono molto reattivi.

Il più semplice è il diborano, B_2H_6 , la cui struttura è molto peculiare.

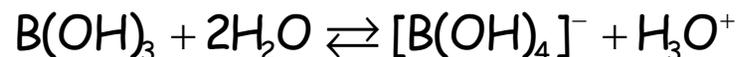


Il B mostra 4 legami e due H sono legati a ponte con i due B. Si considera che i due atomi di B siano ibridizzati sp^3 e formino un legame covalente a tre centri con l'orbitale s di un atomo di H.

- acido borico, H_3BO_3 o $B(OH)_3$, solido cristallino, è un acido debole ($K_a 10^{-9}$), ma l'acidità non è dovuta alla reazione:



Bensì alla capacità del B di coordinare uno ione OH^- dall'acqua:



- borati, sono i sali degli ossianioni del B. Ne esistono numerosi, tra cui il più importante è il tetraborato di sodio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

- composti con l'azoto. L'azoturo di B, BN, ha una struttura simile alla grafite che a T e P elevate, come la grafite, si trasforma in una forma simile al diamante.

- composti con alogeni, BX_3 , si utilizzano come catalizzatori e sono forti acidi di Lewis.

- Alluminio (Al)

Costituisce l'8 % della crosta terrestre ed è il metallo più abbondante. La sua fonte principale è la bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) da cui si ottiene l'allumina (Al_2O_3). Questa viene elettrolizzata allo stato fuso per produrre Al. dato che l'allumina fonde a circa 2100°C , si aggiunge della criolite ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) per ridurre la T_{fus} del sistema di circa 1100°C .

L'Alluminio ha una bassa densità ed è un eccellente conduttore elettrico. Nonostante tenda facilmente ad ossidarsi, resiste alla corrosione grazie alla formazione di una pellicola protettiva di ossido. Trova ampio uso come materiale di costruzione in leghe con il Mg.

E' un metallo anfotero:



I principali composti sono:

- Al_2O_3 , allumina, presenta diverse forme cristalline, quella più reattiva è la forma γ . E' anfotera.
- Allumi, sono solfati misti di Al con altri cationi (es. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Vengono usati in numerose applicazioni industriali (produzione della carta, tinture, industrie tessili,...)
- alogenuri, AlX_3 , il più importante è $AlCl_3$, acido di Lewis ampiamente utilizzato come catalizzatore

Gruppo IVA: gruppo del Carbonio

1A (1)		2A (2)												3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)	
Margano 1 H																				
Litio 3 Li	Berillio 4 Be													Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neon 10 Ne	
Sodio 11 Na	Magnesio 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar			
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Antimonio 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Kripton 36 Kr			
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnicio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe			
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 +La	Aflorio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radon 86 Rn			
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 +Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hassio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nihoborio 107 Ns	Hassio 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Seaborgio 110 Nc, 1994	Scolecio 111 Dc, 1994										

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolino 64 Gd	Terbio 65 Tb	Diprosio 66 Dy	Olio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Ittrio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Netunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	-------------------------	-------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^2 .

Scendendo nel gruppo si nota un graduale passaggio da un elemento non metallico (C) a metalloidi (Si, Ge) a metalli (Sn, Pb).

Questa eterogeneità è evidente osservando le proprietà dei biossidi di questi elementi: CO_2 (gassoso) e SiO_2 (solido) sono acidi, mentre GeO_2 , SnO_2 e PbO_2 sono anfoteri con basicità crescente.

Allo stato elementare sono tutti solidi.

La chimica del carbonio è caratterizzata dalla stabilità del legame C-C, dalla sua attitudine a formare doppi legami C=C, C=O, C=S, C=N. Una volta formati 4 legami covalenti non sono disponibili né elettroni né orbitali a bassa energia.

Il silicio tende principalmente a formare legami semplici con l'ossigeno, inoltre può formare 6 legami avendo orbitali 3d vuoti disponibili.

I numeri di ossidazione principali sono +2 e +4 con il primo che diventa via via più stabile scendendo nel gruppo.

- Carbonio (C)

Costituisce lo 0.3 % della crosta.

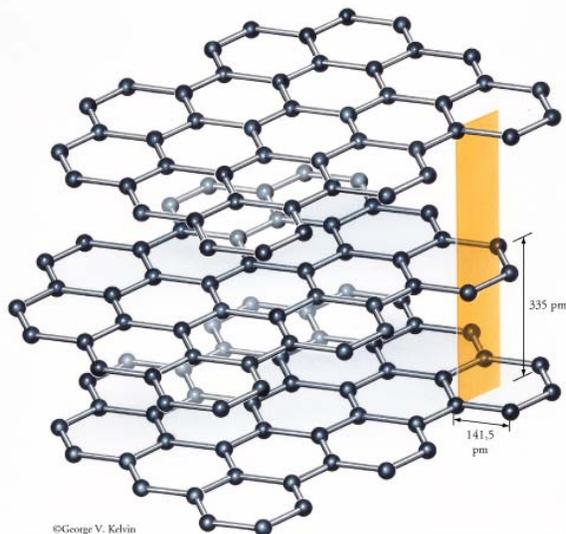
Allo stato elementare si trova sotto forma di grafite e diamante e in forma combinata nei carboni fossili, negli idrocarburi naturali e nei carbonati (calcite, magnesite, dolomite) e nell'atmosfera e nelle acqua come CO_2 .

Anche se principalmente immobilizzato nella crosta, il carbonio è coinvolto in un importante equilibrio dinamico noto come ciclo del carbonio: la CO_2 presente nell'atmosfera viene continuamente consumata nel processo della fotosintesi e rigenerata dalla respirazione animale e vegetale e dalla decomposizione dei residui organici.

La CO_2 atmosferica è inoltre in equilibrio con quella disciolta nell'acqua.

Le attività umane hanno perturbato questo equilibrio immettendo nell'atmosfera quantità elevate di CO_2 (aumento del 30 % negli ultimi 150 anni). Una delle conseguenze è il cosiddetto effetto serra provocato dall'assorbimento da parte della CO_2 delle radiazioni IR prodotte dal pianeta. Questo assorbimento è il principale responsabile del continuo aumento della temperatura del pianeta.

Le tre forme allotropiche del carbonio sono grafite, diamante e i fullereni.

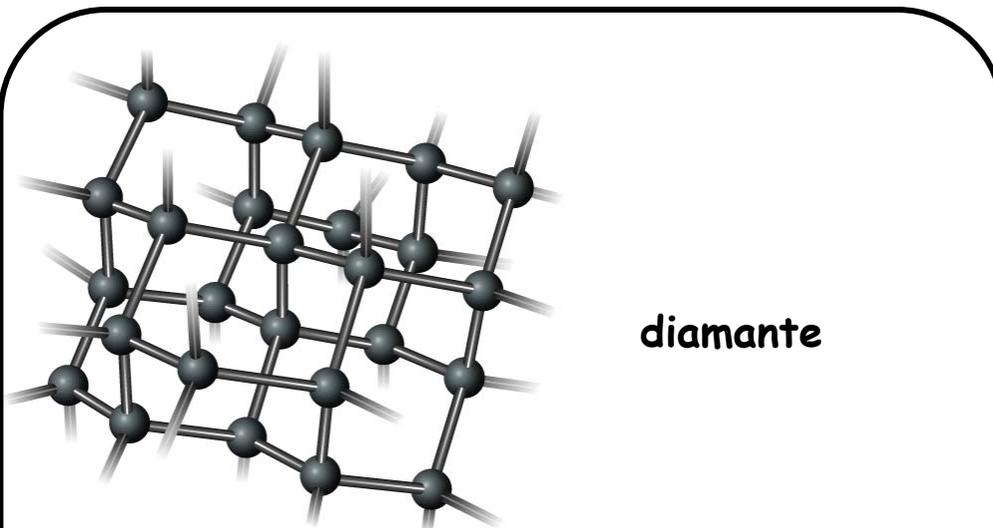


grafite

E' la forma termodinamicamente più stabile. C ibridato sp^2 .

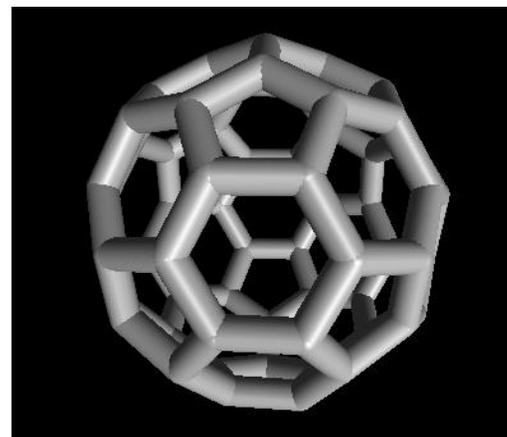
Sfaldabile.

Ottimo conduttore di elettricità



diamante

C ibridato sp^3 . Isolante elettrico. Durissimo



fullereni

Solidi molecolari. Diverse stutture, la più nota è la C_{60} .

- carboni: sono sostanze chimicamente non ben definite contenenti principalmente carbonio, tendenzialmente amorfe. Uso come combustibile e come adsorbente e decolorante.

Hanno un grande interesse industriale e commerciale. Tra essi troviamo: carboni vegetali (ottenuti per riscaldamento di legno, cellulosa,...), carbone coke (riscaldamento di carboni fossili), carbone animale (riscaldamento di residui animali)... I carboni fossili sono invece costituiti da composti organici e se riscaldati in assenza di aria formano numerosi composti.

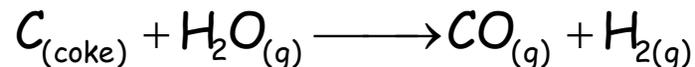
- composti con l'idrogeno: sono gli idrocarburi, il più semplice è il metano, CH_4 , gas incolore naturale usato come combustibile.

- composti con l'ossigeno:

- monossido di carbonio, CO : gas inodore ed incolore, molto tossico. E' una base di Lewis e può legarsi ai metalli del blocco d. Per es., il CO si lega molto bene al Fe dell'emoglobina, meglio di quanto non faccia l'ossigeno => asfissia.

Si forma per combustione del C o di composti organici in difetto di aria (sigarette, motori a scoppio,...). E' un gas molto tossico, incolore ed inodore.

Industrialmente si può ottenere attraverso diverse reazioni tra cui quella del gas d'acqua:



Si usa come riducente in metallurgia, nella sintesi del metanolo e in quella del fosgene $COCl_2$.

- biossido di carbonio, CO_2 : gas di odore pungente. Si forma in tutti i processi di combustione delle sostanze organiche, nei processi respirativi e fermentativi.

In laboratorio si può preparare per azione degli acidi sul carbonato di calcio o per riscaldamento di bicarbonati alcalini o carbonati di transizione:



Viene commercializzato allo stato liquido in bombole oppure allo stato solido ($-78.5\text{ }^\circ\text{C}$) come ghiaccio secco. A pressione atmosferica sublima.

- acido carbonico, H_2CO_3 : si forma a seguito della dissoluzione di CO_2 in acqua. L'equilibrio di formazione è molto lento:



- carburi: sono i composti binari tra C e gli elementi meno elettronegativi di esso. Si dividono in ionici, covalenti ed interstiziali.

Gli ionici reagiscono in acqua formando l'idrossido del metallo e un idrocarburo:



I covalenti si formano tra C e gli elementi a simile elettronegatività (es. B e Si). Sono composti inerti e durissimi usati come abrasivi.

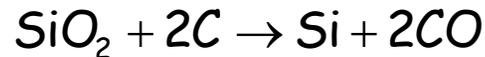
Gli interstiziali o metallici si formano con i metalli di transizione in cui il carbonio occupa gli interstizi della struttura metallica.

- altri composti: tetraalogenuri (es. CCl_4), solfuri (CS_2), fosgene ($COCl_2$).

- Silicio (Si)

E' il secondo elemento più abbondante nella crosta. E' presente in natura sotto forma combinata, soprattutto come biossido, silicato e silicoalluminato.

Si prepara industrialmente per riduzione con carbone (in difetto) della silice:



Piuttosto inerte, reagisce a freddo solo con il fluoro e con basi in soluzione acquosa.

Ampiamente usato nella produzione dei semiconduttori.

- composti del Si

I più importanti sono la silice ed i silicati.

La silice si può trovare in forme diverse (sabbia, quarzo,...). E' un solido covalente a struttura tetraedrica.

Gli acidi silicici (H_2SiO_3 , acido metasilicico, H_4SiO_4 , acido ortosilicico) sono acidi deboli.

Se si acidifica una soluzione di ortosilicato si forma un gel che una volta disidratato prende il nome di Gel di Silice ($\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) molto usato come disidratante.

La silice è la componente principale del vetro.

I silicati sono numerosissimi e possono anche formare strutture fibrose (amianto o asbesto) molto resistenti al fuoco, ma purtroppo anche molto tossiche per le vie respiratorie.

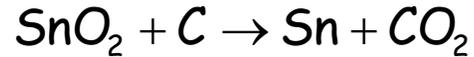
Altri silicati hanno proprietà molto diverse: il talco (silicato di Mg) per esempio, è un solido tenero ed untuoso.

Esistono silicati in cui alcuni atomi di Si possono essere sostituiti con Al^{3+} . Si formano in questo modo alluminosilicati come la Mica o i Feldspati che sono la base della composizione del granito. Da quest'ultimo è possibile ottenere le argille (silicati di alluminio). Le argille sono la base (insieme a calcare e silice) per la preparazione dei cementi. Gli alluminosilicati di sodio idrati vengono anche chiamate zeoliti e vengono usate per la loro capacità di scambiare gli ioni Na^+ con altri cationi e come setacci molecolari.

Un'altra importante applicazione dei composti di silicio è la produzione dei siliconi (polimeri biologicamente inerti contenenti catene Si-O-Si).

- Stagno (Sn)

Viene ottenuto dal minerale cassiterite (contenente SnO_2) mediante riduzione con carbone a 1200°C :

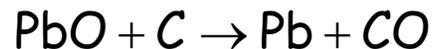


È un metallo che resiste bene alla corrosione per cui si utilizza per la stagnatura e la preparazione di leghe.

Tra i principali composti gli alogenuri (SnCl_2 e SnCl_4 , covalenti) e i solfuri (SnS e SnS_2).

- Piombo (Pb)

Viene preparato a partire dal minerale galena (PbS) che viene prima trasformato in PbO e poi ridotto con carbone:



Il Piombo è un metallo inerte e malleabile. Si usa nelle costruzioni e come schermo per radiazioni penetranti. Utilizzato anche per la produzione di celle galvaniche (es. batteria delle automobili). Molto tossico, ora eliminato dalle benzine e dalle vernici

Gruppo VA: gruppo dell'Azoto

1A (1)												3A (13)		4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)		
Idrogeno 1 H	2A (2)												Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Elio 2 He		
Lito 3 Li	Berillio 4 Be	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar			
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Cripto 36 Kr			
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnicio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe			
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 +La	Alfio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radon 86 Rn			
Francio 87 Fr	RADIO 88 Ra	Attinio 89 +Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hassio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nihoborio 107 Ns	Hassium 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Scandio 110 Nov. 1994	Scolerzio 111 Dic. 1994										

* Serie di lantanidi

Gerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolino 64 Gd	Terbio 65 Tb	Diprosio 66 Dy	Olio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Ittrio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Netunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	-------------------------	-------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^3 .

Ancora un gruppo eterogeneo: Azoto e Fosforo sono non metalli, Arsenico e Antimonio sono metalloidi, il Bismuto è un metallo.

L'Azoto è molto stabile ed inerte, può formare solo 4 legami, sia semplici che doppi.

Il fosforo può anche formare 5 legami covalenti espandendo l'ottetto.

Gli altri elementi hanno un carattere più metallico manifestandosi come ioni M^{3+} .

- Azoto (N)

È il componente principale dell'atmosfera (76 % p/p).

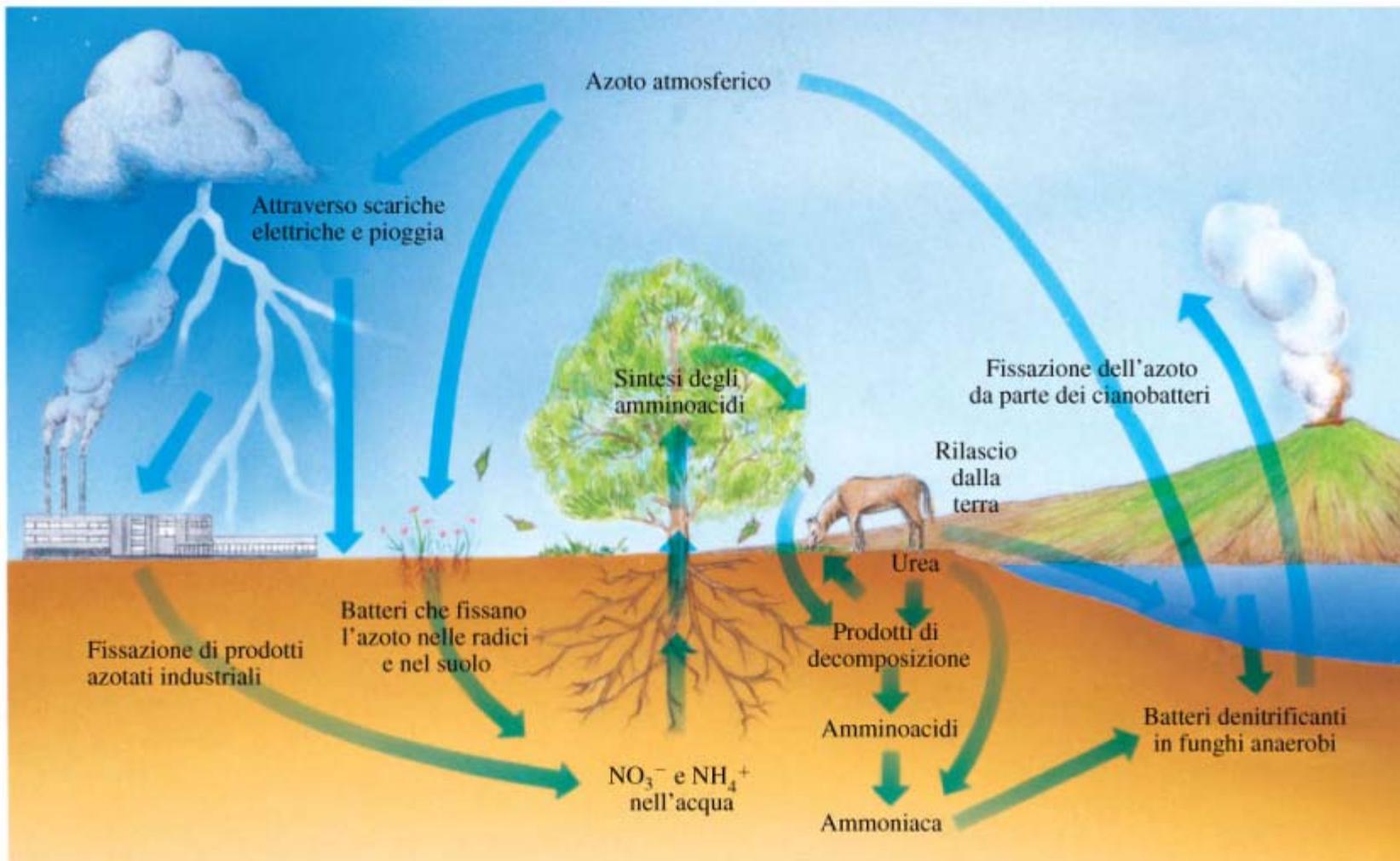
Pur avendo un'elevata elettronegatività è piuttosto inerte a causa dell'energia molto grande necessaria alla rottura del triplo legame della molecola N_2 (circa il doppio rispetto alla rottura della molecola di H_2 e O_2).

Industrialmente si prepara dalla distillazione dell'aria liquida.

Commercializzato in bombole ad alta pressione oppure allo stato liquido soprattutto per il mantenimento delle basse temperature ($T_{eb} = -196^\circ C$).

Utilizzato soprattutto per la sintesi dell'ammoniaca.

Ciclo dell'Azoto



- composti con l'idrogeno:

- ammoniaca, NH_3 : diffusa in natura essendo l'ultimo prodotto della demolizione batterica delle sostanze azotate.

Ottenuta industrialmente dalla reazione di sintesi dagli elementi.

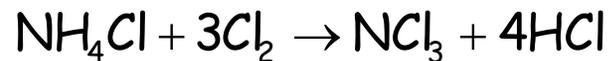
Gas dall'odore caratteristico, estremamente solubile in acqua dove si comporta da base debole. Come l'acqua forma legami ad idrogeno.

In soluzione acida si formano gli ioni ammonio, NH_4^+ . I sali d'ammonio sono solubili in acqua e se riscaldati possono liberare NH_3 o N_2 a seconda della natura dell'anione.

- acido azotidrico, HN_3 : liquido esplosivo, tossico, acido debole. I suoi sali, azoturi, si sciolgono in acqua e liberano ammoniaca.

- composti con gli alogeni:

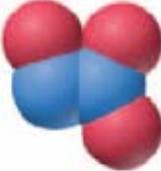
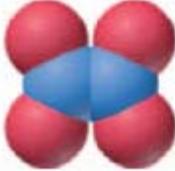
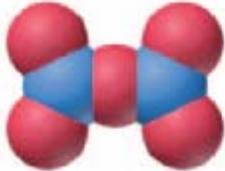
- trialogenuri, NF_3 e NCl_3 : il primo si ottiene per elettrolisi, il secondo per clorurazione di un sale d'ammonio:



NCl_3 in soluzione basica libera ammoniaca e ipoclorito.

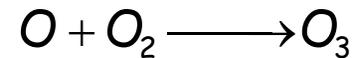
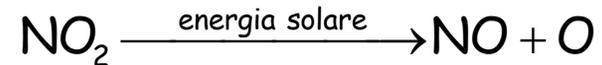
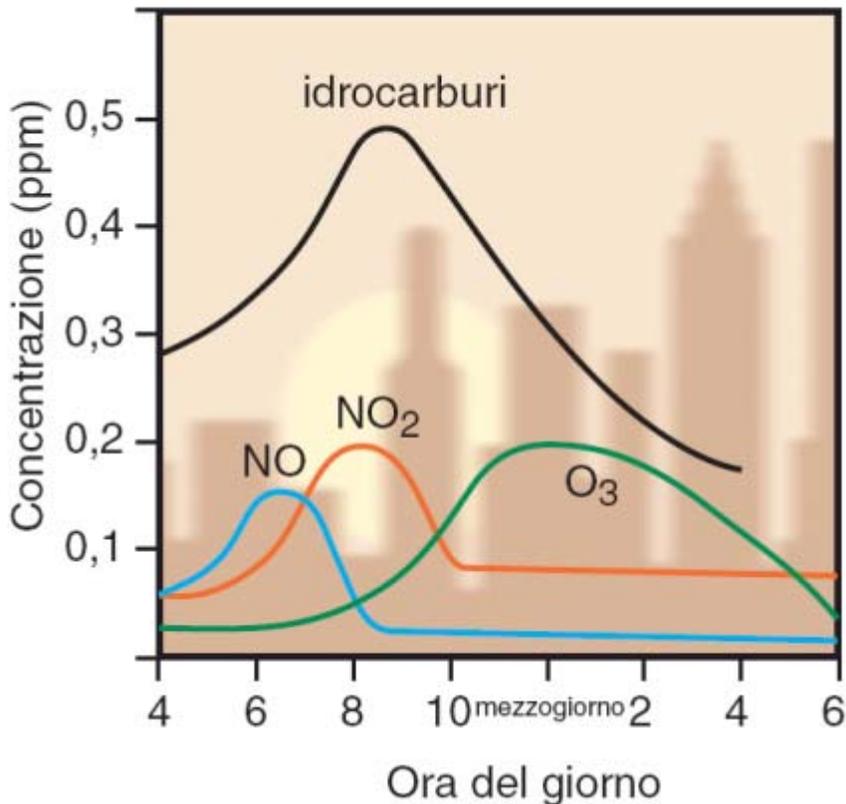
- composti con l'ossigeno:

L'azoto forma ossidi in tutti i suoi stati di ossidazione da +1 a +5.

Formula	Nome	Modello space filling	Struttura di Lewis	Stato di ossidazione di N	ΔH_f° (kJ/mol) a 298 K	Commento
N ₂ O	monossido di diazoto (ossido di diazoto, ossido nitroso)		$:\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$	+1 (0, +2)	82,0	gas incolore; usato come anestetico odontoiatrico ("gas esilarante") e come propellente degli aerosol
NO	monossido di azoto (ossido di azoto, ossido nitrico)		$:\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$	+2	90,3	gas incolore paramagnetico; messaggero biochimico; inquinante dell'aria
N ₂ O ₃	triossido di diazoto		$:\ddot{\text{O}}:\text{N}(\ddot{\text{O}})=\text{N}(\ddot{\text{O}}):\ddot{\text{O}}:$	+3 (+2, +4)	83,7	gas di colore bruno rossastro; si dissocia reversibilmente in NO e NO ₂
NO ₂	diossido di azoto		$:\ddot{\text{O}}:\text{N}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}:$	+4	33,2	gas paramagnetico, di colore bruno arancio, formato durante la produzione di HNO ₃ ; inquinante tossico dell'aria
N ₂ O ₄	tetrossido di diazoto		$:\ddot{\text{O}}:\text{N}(\ddot{\text{O}})=\text{N}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}:$	+4	9,16	liquido da incolore a giallo; si dissocia reversibilmente in NO ₂
N ₂ O ₅	pentossido di diazoto		$:\ddot{\text{O}}:\text{N}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}-\text{N}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}:$	+5	11,3	solido incolore, volatile, costituito da NO ₂ ⁺ e NO ₃ ⁻ ; il gas è costituito da molecole N ₂ O ₅

I temporali formano NO e NO₂ nell'atmosfera e li trasportano al suolo dove agiscono come fertilizzanti.

Nel traffico urbano, invece, la loro produzione genera il cosiddetto smog fotochimico. Al mattino si osserva un aumento dei tassi di NO prodotto dai motori a combustione. L'NO viene ossidato nell'aria a NO₂. Mano a mano che il Sole si alza nel cielo, l'energia solare degrada un aparte di NO₂:

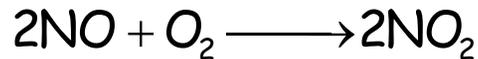
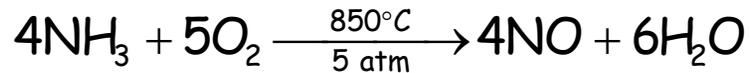


Una complessa reazione tra NO₂, O₃ e gli idrocarburi incombusti dei motori forma i perossiacilnitrati, un gruppo di composti particolati irritanti delle vie aeree e degli occhi.

Ossiacidi e ossianioni dell'azoto:

I due ossiacidi principali sono l'acido nitrico, HNO_3 , e l'acido nitroso, HNO_2 .

L'acido nitrico, acido forte ossidante (E^0 circa 1 V), si produce con il processo Ostwald:



La reazione tra acido nitrico e metalli forma i nitrati del metallo.

I nitrati sono tutti solubili in acqua.

L'acido nitroso, è un'acido debole poco stabile e non si può ottenere puro. I suoi sali (nitriti, contenenti lo ione NO_2^-) sono lievemente tossici, ma vengono comunque usati nel trattamento dei prodotti alimentari perché inibiscono l'ossidazione dell'emoglobina (evitano che la carne imbrunisca).

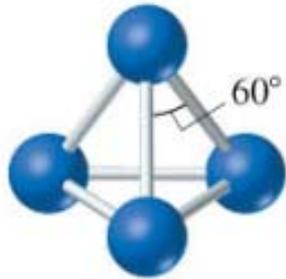
- Fosforo (P)

È un elemento abbondante in natura dove si trova in forma combinata come fosfato e apatite.

Allo stato elementare è un solido molecolare tetraatomico, P_4 .

Esiste sotto forma di fosforo bianco, infiammabile all'aria, molto tossico.

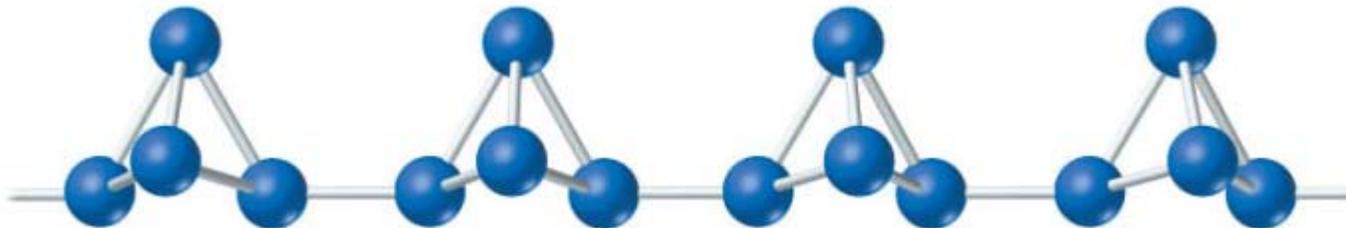
Si ottiene per riduzione del fosfato di calcio con carbone in presenza di silice:



(a) Fosforo bianco



È instabile e si trasforma lentamente in fosforo rosso, molto meno reattivo, poco tossico e non infiammabile.

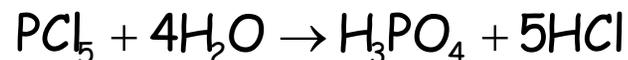
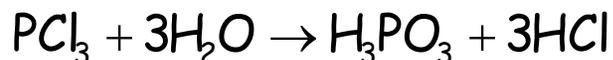


(b) Fosforo rosso

- composti con l'idrogeno:
- fosfina, PH_3 : gas molto tossico di odore caratteristico che brucia facilmente all'aria formando acido fosforico. Insolubile in acqua.
- composti con alogeni:
- PCl_3 e PCl_5 sono due importanti composti. Il primo lo si può ottenere direttamente facendo reagire gli elementi e rappresenta un importante intermedio nella preparazione di pesticidi e additivi alimentari.

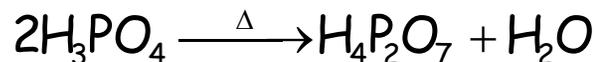
Il secondo si prepara clorurando il primo.

Entrambi reagiscono con acqua per formare ossiacidi, acido fosfonico (fosforoso) e acido fosforico:



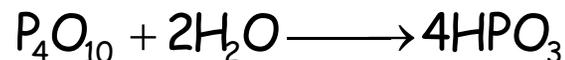
L'acido fosforico è triprotico, il fosfonico è biprotico.

Riscaldando l'acido fosforico avviene una reazione di condensazione che forma l'acido pirofosforico:



se il riscaldamento continua si formano gli acidi polifosforici. L'ATP (acido adenosintrifosforico), la cui trasformazione in ADP libera l'energia necessaria per i processi vitali nelle cellule, è un acido polifosforico.

- composti con l'ossigeno:
- decaossido di tetrafosforo, P_4O_{10} : si ottiene bruciando il fosforo con aria secca. E' un solido che esiste in tre diverse forme cristalline. Con poca acqua si forma acido metafosforico:



E' un ottimo disidratante da laboratorio.

- Arsenico (As)

Scarso in natura, il minerale più abbondante è l'arsenopirite.

Si ottiene dall'ossido As_4O_6 per riduzione con carbone.

Analogamente al fosforo, esistono due forme: As rosso (As_4) e As grigio.

Non è indispensabile alla vita, i suoi composti sono tossici.

- Antimonio (Sb)

Scarso in natura, presente nella stibnite. Si ottiene per riduzione dell'ossido con carbonio. Si usa nelle leghe e per l'indurimento del Pb.

- Bismuto (Bi)

Ancora più scarso in natura. Si usa nelle leghe. Il carbonato basico di Bi, $(BiO_2)CO_3$, si usa come antiacido gastrico.

Gruppo VIA: gruppo dell'Ossigeno (o dei Calcogeni)

1A (1)												3A (13)		4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)	
Idrogeno 1 H		2A (2)												Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Elio 2 He
Lito 3 Li		Berillio 4 Be	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar	
Sodio 11 Na		Magnesio 12 Mg	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Kripton 36 Kr	
Potassio 19 K		Calcio 20 Ca	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnicio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe	
Rubidio 37 Rb		Stronzio 38 Sr	Lantanio 57 La	Alfio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radon 86 Rn	
Cesio 55 Cs		Bario 56 Ba	+La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Francio 87 Fr		Radio 88 Ra	Attinio 89 Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hafnio 105 Hf	Sg	Ns	Hs	Mt	No	Dc	Nh	Nh	Nh	Nh	Nh	Nh	Nh	

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolinio 64 Gd	Terbio 65 Tb	Diprosio 66 Dy	Olio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Ittrio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	----------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinidio 91 Pa	Uranio 92 U	Netunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	---------------------------	-------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^4 .

La maggior parte sono non metalli (O, S e Se), il Tellurio è un metalloide, il Polonio è un metallo. Hanno due elettroni in meno del gas nobile successivo e ciò provoca un'elevata affinità elettronica ed elettronegatività.

I non metalli reagiscono facilmente con la maggior parte dei metalli dando composti binari con una bassa solubilità in acqua.

- Ossigeno (O)

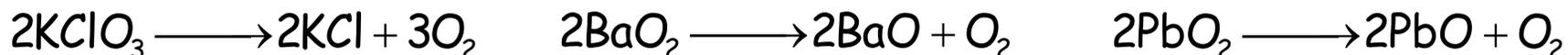
È l'elemento più abbondante della crosta terrestre, dell'acqua ed il secondo dell'aria.

L'ossigeno elementare dell'atmosfera ha origine biologica e deriva dal processo della fotosintesi clorofilliana.

L'O₂ è un gas incolore ed inodore, paramagnetico, che bolle a -183 °C. Più solubile in acqua di idrogeno ed azoto.

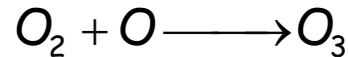
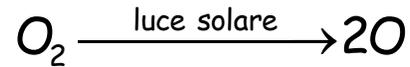
Industrialmente si ottiene dalla distillazione frazionata dell'aria liquida.

In laboratorio può essere ottenuto dall'elettrolisi dell'acqua oppure per decomposizione termica di sali ossigenati, perossidi e alcuni ossidi:



Una forma allotropica dell'ossigeno è l'ozono, O_3 .

Si forma nella stratosfera (15-25 km di quota) per effetto della luce solare sull' O_2 .



Protegge la terra dalle radiazioni ultraviolette da 220 a 290 nm assorbendole. Si forma anche negli strati bassi per effetto di scariche elettriche. E' usato come antisettico. E' un fortissimo ossidante.

- **Composti dell'ossigeno**

- perossido d'idrogeno o acqua ossigenata, H_2O_2 . Liquido con T_{fus} e T_{eb} piuttosto simili all'acqua. E' un acido debolissimo. E' un forte ossidante (si riduce ad acqua) soprattutto in ambiente acido, ma agisce anche in ambiente basico. Può agire anche da riducente (si ossida ad ossigeno elementare).

Viene commercializzato in soluzione acquosa a diverse concentrazioni (dal 3% fino al 30% p/p). Usi principali: ossigenazione dei capelli, ossidante per reflui, antisettico per uso esterno.

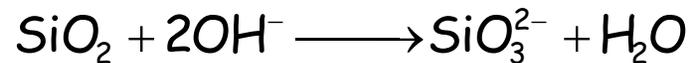
- Ossidi

Gli ossidi degli elementi dei gruppi principali possono essere suddivisi in due gruppi divisi da una linea diagonale che parte tra Be e B e termina a destra del Bi.

Gli ossidi che stanno a destra sono gli ossidi acidi, la maggior parte (N, P, S, alogeni) a struttura molecolare, che per azione dell'acqua formano ossiacidi:



Altri a struttura polimerica con ponti di ossigeno (B, Si, Ge) che reagiscono con basi per formare ossianioni:



Gli ossidi che stanno a sinistra sono gli ossidi basici. Alcuni reagiscono in acqua formando gli idrossidi, altri reagiscono solo con acidi a caldo (es. Al).

Gli ossidi degli elementi di transizione sono prevalentemente basici o anfoteri per i numeri di ossidazione più bassi, acidi per numeri di ossidazione elevati (> 5).

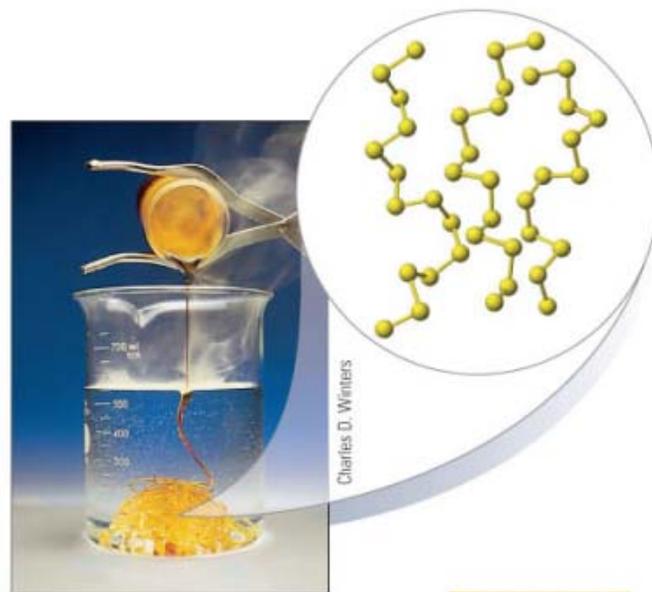
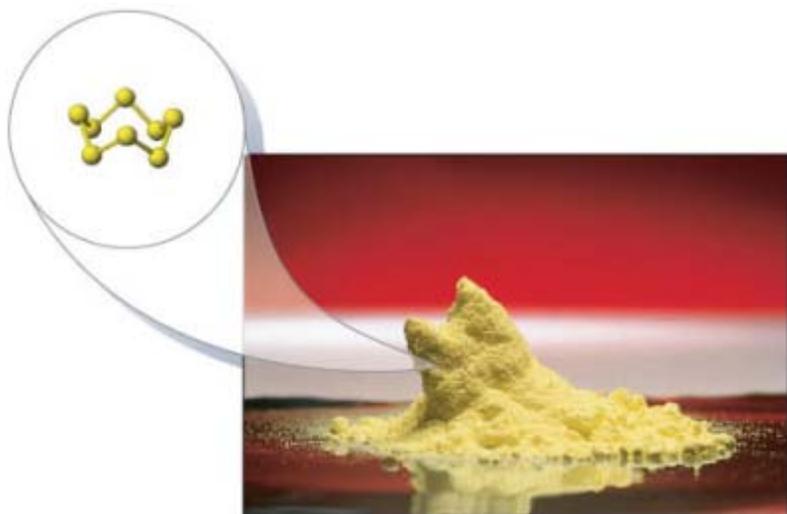
Esempio: Cr e Mn.

- Zolfo (S)

È un elemento indispensabile alla vita presente principalmente nella crosta terrestre allo stato elementare e in forma combinata come solfato o come solfuro (pirite FeS_2 , calcopirite CuFeS_2 , blenda ZnS , galena PbS ,...).

Lo zolfo elementare è una materia prima importante e di basso costo e si ottiene dal prodotto naturale o per ossidazione di H_2S presente in molti gas naturali.

Lo zolfo elementare è un solido molecolare giallo costituito da unità S_8 . La forma allotropica più stabile è la forma rombica. Riscaldando lo zolfo si ottiene un liquido poco viscoso che riscaldando ancora diventa più denso (formazione di catene di atomi di zolfo) per poi ritornare fluido a T ancora superiori per la formazione di unità S_2 e S_3 .



- Composti dello zolfo

- composti con l'idrogeno:

Acido solfidrico, H_2S , è un gas velenoso il cui odore è quello delle uova marce, dove si forma a seguito della decomposizione delle proteine solforate. Lo stesso odore lo si riscontra anche nelle fonti di acqua sulfurea.

In acqua, H_2S si scioglie intorbindandosi lentamente per l'ossidazione a zolfo.

E' un acido debole biprotico.

- composti con l'ossigeno:

Biossido di zolfo, SO_2 , si forma dalla combustione dello zolfo. E' un gas tossico, incolore, presente nell'atmosfera a causa di processi di decomposizione della vegetazione, emissioni vulcaniche, inquinamento. In acqua è in equilibrio con l'acido solforoso:



L' SO_2 viene anche usata come conservante per la frutta e come sbiancante per tessuti.

Triossido di zolfo, SO_3 , si può formare per ossidazione di SO_2 con O_2 , O_3 , H_2O_2 o anche radicali $\cdot OH$.

Nell'atmosfera reagisce con l'acqua per formare H_2SO_4 diluito:



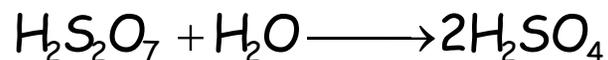
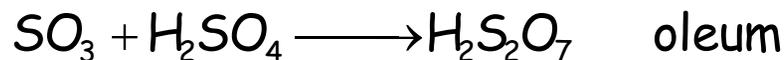
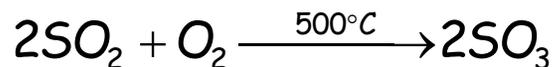
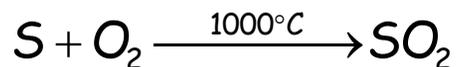
che contribuisce all'acidità delle piogge.

- ossiacidi:

Acido solforico, H_2SO_4 , è un liquido oleoso incolore, corrosivo.

È un acido forte nella prima dissociazione ed anche la seconda dissociazione ha un valore di K_a di poco inferiore a 1.

Si produce industrialmente attraverso il processo di contatto:



È una delle sostanze chimiche più prodotte nel mondo. Viene ampiamente usato nell'industria (soprattutto per la produzione di solfato di ammonio, fertilizzante azotato).

Gruppo VIIA: gruppo degli Alogeni

1A (1)												7A (17)				8 (18)				
Idrogeno 1 H	2A (2)												3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	Idrogeno 1 H	Elio 2 He		
Lito 3 Li	Berillio 4 Be											Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neon 10 Ne			
Sodio 11 Na	Magnesio 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar			
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Cripto 36 Kr			
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnicio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe			
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 +La	Alfio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radon 86 Rn			
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 +Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hafnio 105 Ha	Scandogio 106 Sg	Nihoborio 107 Ns	Hassium 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Seaborgio 110 Nc, 1994	Scolerzio 111 Dc, 1994										

* Serie di lantanidi

Gerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolino 64 Gd	Terbio 65 Tb	Diprosio 66 Dy	Olio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Ittrio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Promettinio 91 Pa	Uranio 92 U	Netunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	-------------------------	-------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^5 .

E' di nuovo un gruppo omogeneo. Tutti i membri sono non metalli. Avendo un solo elettrone in meno rispetto alla configurazione ottetziale hanno elevata affinità elettronica ed elettronegatività.

Allo stato elementare formano molecole biatomiche. In condizioni standard fluoro e cloro sono gassosi, bromo è liquido e iodio è solido (effetto della polarizzabilità).

- Fluoro (F)

E' presente in alcuni minerali come la criolite o la fluoroapatite.

E' il più forte ossidante tra gli elementi. Gas tossico

Mostra solo numero di ossidazione -1.

Si può ottenere per elettrolisi di KF e HF fusi (a circa 75°C). E' un gas reattivo che viene usato per preparare idrocarburi fluorurati (teflon, freon,...).

Tra i composti principali l'acido fluoridrico, HF, acido debole con alta T_{eb} per la sua capacità di formare legami a idrogeno. E' capace di attaccare il vetro per la sua reazione con la silice:



- Cloro (Cl)

E' il più abbondante degli alogeni in natura.

Si trova soprattutto sotto forma di cloruro di sodio nelle acque salate e nei depositi salini.

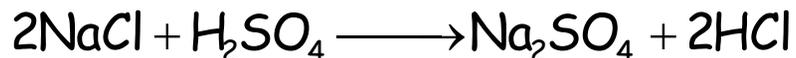
Gas di colore giallo, si può preparare per elettrolisi di cloruro di sodio in soluzione acquosa o nella produzione di sodio e magnesio metallici.

Reagisce con tutti i metalli, forte ossidante.

utilizzato per produrre sostanze plastiche, solventi, pesticidi, come sbiancante per carta e tessuti e anche come disinfettante delle acque.

Tra i principali composti:

- acido cloridrico, HCl, gas incolore molto solubile in acqua dove si comporta da acido forte. Si prepara da cloruro di sodio e acido solforico:

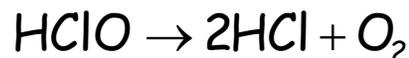


- acido ipocloroso e ipocloriti, HClO e ClO⁻.

Il cloro in acqua reagisce dismutando:



Ma la soluzione risultante non è stabile e lentamente libera ossigeno:



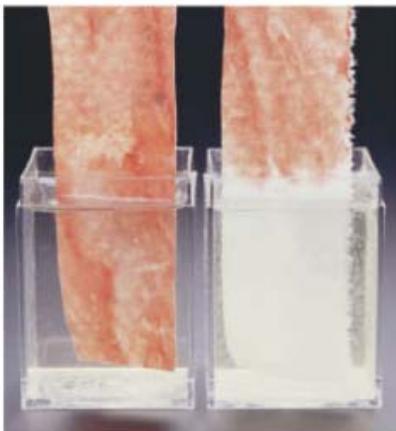
L'HClO è un acido debole ossidante.

I suoi sali possono essere ottenuti facendo reagire il Cl_2 in presenza di basi:



L'ipoclorito di sodio è utilizzato come sbiancante per il suo potere ossidante in ambiente basico.

H_2O



Ipoclorito di sodio

- clorati, ClO_3^- .

Si possono ottenere per dismutazione del Cl_2 a caldo con una base debole:

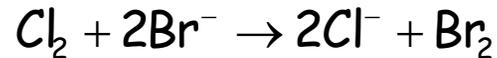


I clorati sono impiegati come agenti ossidanti. Il KClO_3 viene usato come scorta di ossigeno nei fuochi d'artificio o nei fiammiferi. La loro ossidazione porta ad ottenere i perclorati, ClO_4^- .

- Bromo (Br)

Allo stato elementare è un liquido corrosivo di colore rosso bruno ed odore penetrante.

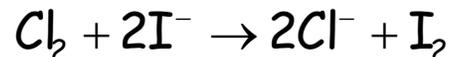
Lo si ottiene per estrazione dagli ioni Br^- (che accompagnano i cloruri) con cloro:



Gli ioni Br^- vengono usati in diversi settori (sostanze ignifughe, pesticidi, emulsioni fotografiche,...)

- Iodio (I)

Lo si può ottenere dalle salamoie e da alcune alghe marine che contengono elevate quantità di ioni ioduro, I^- :



Allo stato elementare è un solido molecolare biatomico lucente blu-nero che può essere facilmente sublimabile (vapori violetti).

Si scioglie poco in acqua a meno che non si aggiungano ioni ioduro che con lo iodio molecolare formano la specie solubile I_3^- .

Sciolto in alcol diventa un blando antisettico (tintura di iodio).

E' necessario in tracce per gli organismi viventi (costituente degli ormoni tiroidei) per cui viene a volte viene aggiunto agli alimenti (Es. uso del sale iodato).

Gruppo VIIIA: gruppo dei Gas Nobili

1A (1)																7A (17)	8 (18)
Margano 1 H	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	Idrogeno 1 H	Ello 2 He
Litio 3 Li	Berillio 4 Be											Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neon 10 Ne
Sodio 11 Na	Magnesio 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Aluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Criptone 36 Kr
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnicio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xenone 54 Xe
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 *La	Aflorio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radone 86 Rn
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 **Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hassio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nihoborio 107 Ns	Hassio 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Sciofio 110 Noc. 1994	Scolecio 111 Dic. 1994							

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Prometio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolino 64 Gd	Terbio 65 Tb	Diprosio 66 Dy	Olio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Ittrio 70 Yb	Lutetio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Netunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Lavencio 103 Lr
-------------------	-------------------------	-------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------

Hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^6 .

La configurazione elettronica otteziale (per He il duetto) conferisce ai gas nobili una notevole inerzia chimica. Possiedono energie di ionizzazione molto elevate. Sono presenti nell'atmosfera come gas monoatomici, il più abbondante è l'Argon. Si ottengono dalla distillazione dell'aria liquida (eccetto He e Radon).

L'Elio è il 2° elemento più abbondante nell'universo, ma è piuttosto raro sulla terra poiché è così leggero che tende a sfuggire dall'atmosfera. Se ne può trovare intrappolato nelle rocce delle zone ad alto tasso di materiale radioattivi α -emittenti.

Usato per gonfiare i dirigibili o come fluido criogenico (T_{eb} 4.2 K)

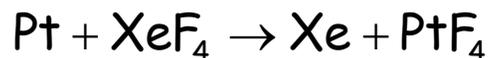
Il Ne viene ampiamente utilizzato nelle insegne luminose poiché, anche in miscela con Ar, emette radiazioni visibili a seguito di una scarica elettrica. Analogamente anche il Kr (illuminante delle piste aeroportuali) e lo Xe (fari alogeni e flash fotografici) vengono utilizzati in virtù delle loro capacità di emettere radiazioni se attraversati da una scarica elettrica.

Il Radon è la fonte principale della radioattività dell'atmosfera, fa anche parte della serie radioattiva di ^{238}U .

I gas nobili formano pochissimi composti. Il gas nobile più reattivo è lo Xe che possiede l'Energia di ionizzazione più bassa.

Forma diversi composti con F ed O (XeF_4 , XeO_6^{4-}).

I primi si usano come agenti fluoruranti cioè composti capaci di fissare il fluoro su altre sostanze:



Blocchi d ed f: metalli di transizione

Legend:

- Metallo
- Metalloide
- Non-metallo

1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)
Margano 1 H	Berillio 4 Be											Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neon 10 Ne
Litio 3 Li	Magnesio 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Aluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Criptone 36 Kr
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnecio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xeno 54 Xe
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 +La	Alfio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatio 85 At	Radone 86 Rn
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 +Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hafnio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Niobio 107 Ns	Hassium 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Scofio 110 Nc, 1994	Söderberio 111 Dc, 1994							

* Serie di lanthanidi

Cerio 58	Praseodimio 59	Neodimio 60	Prometio 61	Samario 62	Europio 63	Gadolino 64	Terbio 65	Diprosio 66	Osmio 67	Erbio 68	Tulio 69	Ittrio 70	Lutetio 71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

** Serie degli attinidi

Torio 90	Protattinidio 91	Uranio 92	Netunio 93	Plutonio 94	Americio 95	Curio 96	Berkelio 97	Californio 98	Einsteinio 99	Fermio 100	Mendelevio 101	Nobelio 102	Lavencio 103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Hanno gli elettroni di valenza in orbitali d o f (lantanidi e attinidi)

Sono tutti metalli capaci di formare composti in cui cedono prima gli elettroni di valenza s e poi eventualmente anche gli elettroni di valenza d.

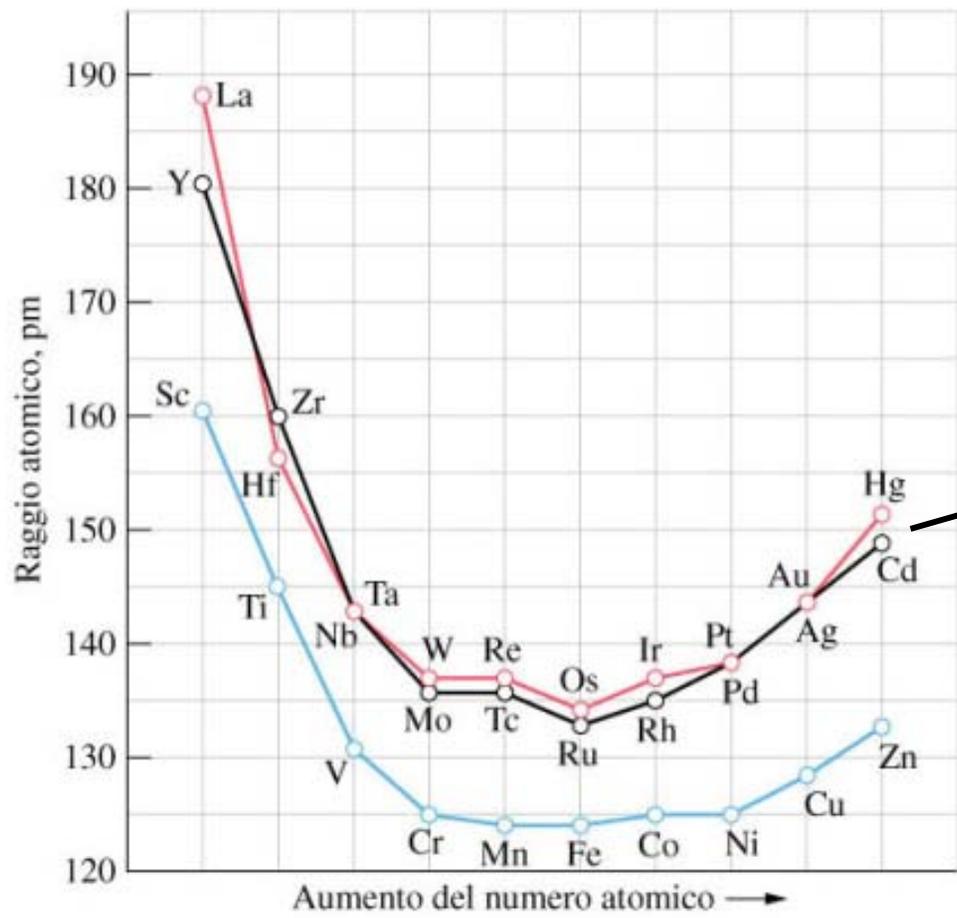
Sono detti di transizione perché rappresentano la transizione dai metalli molto reattivi del blocco s a quelli molto meno reattivi del blocco p.

- Principali proprietà fisiche

Sono quasi tutti buoni conduttori di elettricità, malleabili, duttili, lucenti, di colore bianco-argenteo.

Hanno T_{fus} e T_{eb} elevate. Eccezioni: Hg ha T_{fus} basso (è liquido a $25^{\circ}C$), Cu ed Au sono rosso-bruno e giallo.

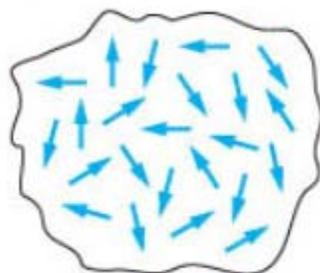
Hanno dimensioni atomiche abbastanza simili poiché si basano sull'equilibrio tra l'attrazione nucleo-elettroni e la repulsione elettrone-elettrone negli orbitali d. La similitudine nelle dimensioni giustifica la facilità con cui questi metalli possono formare leghe combinandosi. Un'altra caratteristica è la contrazione lantanoidea per cui i metalli del blocco d del 6° periodo hanno dimensioni pressochè uguali a quelli del 5° periodo, che invece sono più grandi di quelli del 4° periodo. Questo effetto, dovuto alla presenza della serie lantanoidea, giustifica l'elevata densità degli elementi del 6° periodo e la scarsa reattività di Au e Pt.



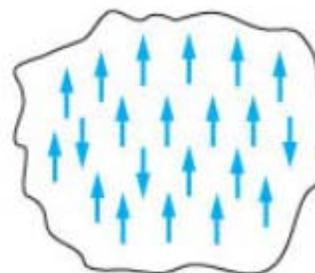
Contrazione lantanoidea

Alcuni dei metalli di transizione hanno elettroni spaiati e mostrano comportamenti paramagnetici o ferromagnetici (in particolare Fe, Co e Ni).

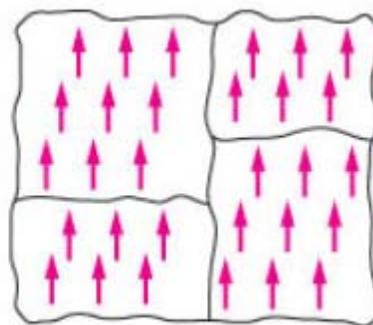
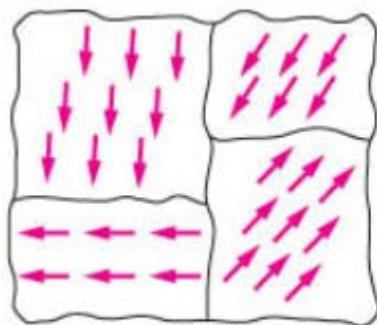
Campo magnetico assente



Campo magnetico presente



Paramagnetismo



Ferromagnetismo

- Principali proprietà chimiche

Gli elementi alle estremità di ogni periodo tendono a mostrare un unico N. Ox. (oltre a zero) mentre quelli più centrali possiedono più numeri di ossidazione (per es. il Mn ne possiede 7, da +1 a +7).

Questi elementi mostrano quindi interessanti proprietà redox.

Per quanto riguarda le proprietà acido-base il carattere acido aumenta all'aumentare del numero di ossidazione.

Es:

$\text{CrO} \Rightarrow$ ossido basico

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ ossido anfotero

$\text{CrO}_3 \Rightarrow$ ossido acido dal quale si possono ottenere i cromati CrO_4^{2-}

La facilità di riduzione degli elementi di transizione a metalli è maggiore per quelli vicini al blocco p (Cu) rispetto a quelli centrali (Fe) o vicini al blocco s (Ti).

Questo si riflette nella storia: età del bronzo antecedente a quella del ferro, mentre il titanio fu disponibile in quantità elevata solo nel xx secolo.

- Titanio (Ti)

Metallo forte e leggero, resiste alla corrosione. Si ottiene dai suoi minerali (TiO_2 e FeTiO_3) per riduzione.

Principali composti: TiO_2 (colore bianco delle vernici e carta, semiconduttore), BaTiO_3 (materiale piezoelettrico, cioè si carica elettricamente a seguito di una distorsione meccanica).

- Vanadio (V)

Metallo tenero. Si ottiene per riduzione da V_2O_5 o VCl_2 oppure per elettrolisi di VCl_2 fuso. Si usa per produrre acciai robusti per la fabbricazione di molle. L'ossido di vanadio(v) si usa come catalizzatore per la sintesi di H_2SO_4 .

- Cromo (Cr)

Metallo resistente alla corrosione, lucente. Lo si ottiene per riduzione della cromite (FeCr_2O_4).

Si usa per acciai e per la cromatura.

L'ossido di Cr(iv), CrO_2 , è un materiale ferromagnetico che si usa per i nastri da registrazione (migliori rispetto a quelli al ferro, Fe_2O_3).

Il cromo forma numerosi composti di colore diverso ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ arancione, CrO_4^{2-} giallo, Cr^{3+} verde).

- Titanio (Ti)

Metallo grigio poco resistente alla corrosione. Si usa nelle leghe (acciai, con l'Al nelle lattine,...). Si ottiene dalla pirolusite (MnO_2) per riduzione.

Il composto più importante è il biossido, MnO_2 , che si usa nelle batterie a secco o per decolorare il vetro.

- Manganese (Mn)

Metallo grigio poco resistente alla corrosione. Si usa nelle leghe (acciai, con l'Al nelle lattine,...). Si ottiene dalla pirolusite (MnO_2) per riduzione.

Il composto più importante è il biossido, MnO_2 , che si usa nelle batterie a secco o per decolorare il vetro.

- Ferro (Fe)

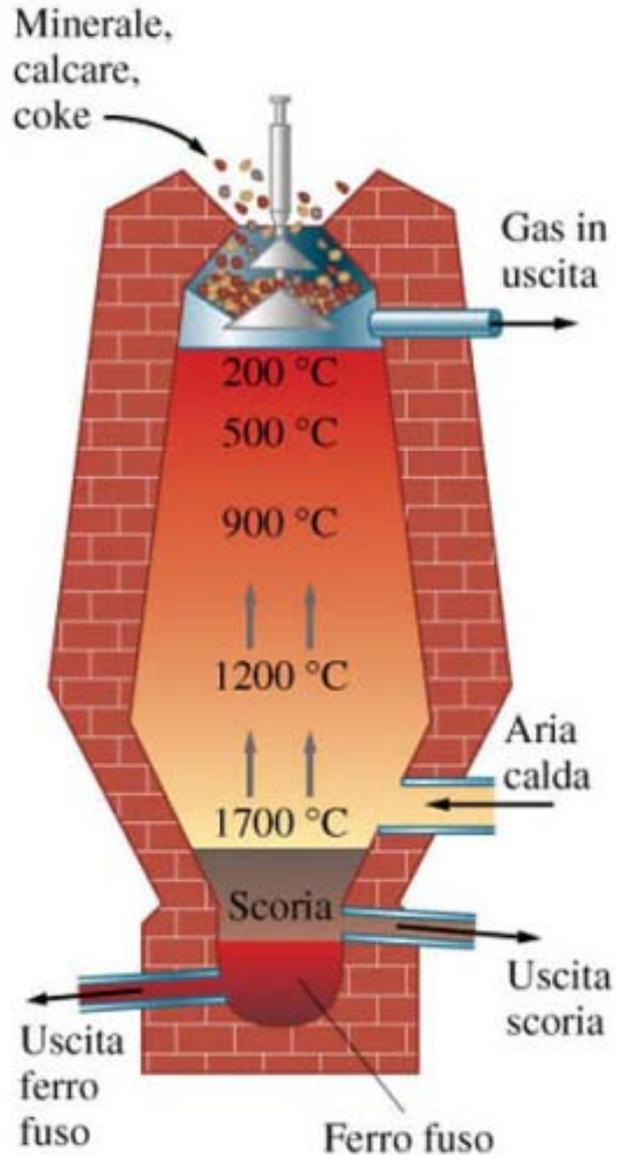
È il più usato tra i metalli del blocco d. È diffuso come ematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4) e pirite (FeS_2).

Si usa soprattutto per fabbricare l'acciaio, a partire dalla ghisa che si ottiene dalla riduzione dei minerali di ferro.

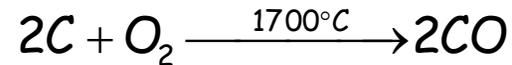
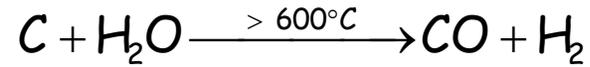
Il ferro è un elemento essenziale per la nostra vita è contenuto nell'emoglobina.

Carenza di ferro => anemia, insufficiente trasporto di O_2 nell'organismo.

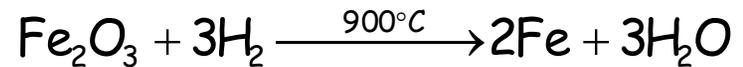
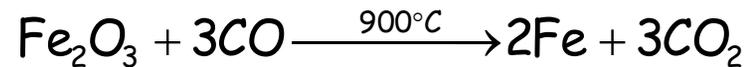
Altoforno



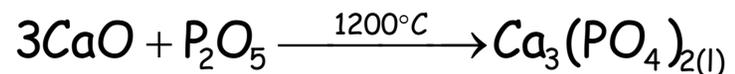
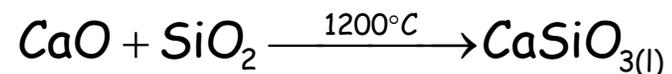
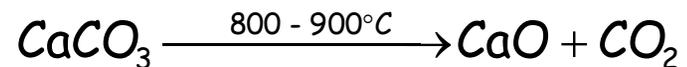
Formazione degli agenti riducenti



Riduzione del minerale di Fe



Formazione della scoria



- Cobalto (Co)

Metallo usato negli acciai, per fabbricare magneti. L'ossido, CoO , viene usato come colorante (colore blu).

E' un componente della vit. B12.

- Nickel (Ni)

Metallo bianco-argenteo che si usa per produrre l'acciaio inossidabile e diverse leghe. Si usa anche come catalizzatore.

- Rame (Cu)

Metallo poco reattivo. Si può trovare in natura come tale anche se lo si ottiene principalmente dalla calcopirite (CuFeS_2) attraverso processi metallurgici seguiti da una raffinazione elettrolitica.

E' un ottimo conduttore elettrico, forma l'ottone (con Zn) e il bronzo (con Sn).

All'aria umida diventa carbonato basico di rame di colore verde.

Allo stesso gruppo appartengono Ag e Au, entrambi piuttosto inerti. L'Au è particolarmente malleabile.

1 g di Au => 1 lamina di 1 m² oppure un filo di oltre 2 Km.

- Zinco (Zn)

Si trova soprattutto come blenda (ZnS) da cui si ottiene per riduzione. Viene protetto da una pellicola di carbonato basico. Mostra un comportamento anfotero.

Simile, ma più metallico, è il cadmio che è particolarmente tossico.

Allo stesso gruppo appartiene anche il mercurio che si usa nei termometri, nelle pompe ad alto vuoto. I composti del mercurio sono molto velenosi, soprattutto quelli organici.

Complessi metallici

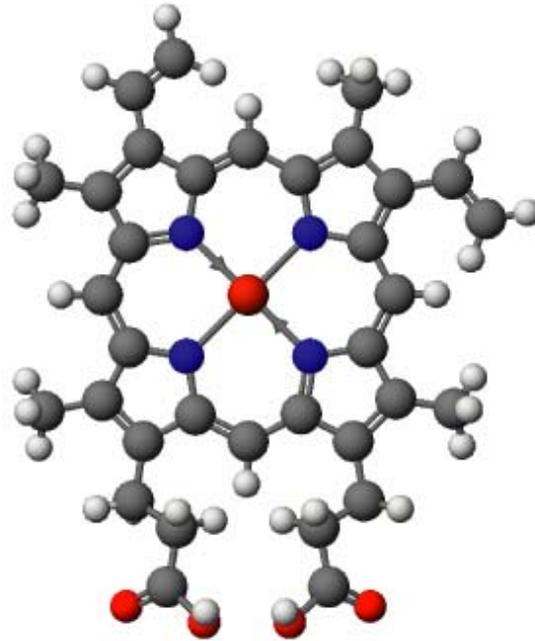
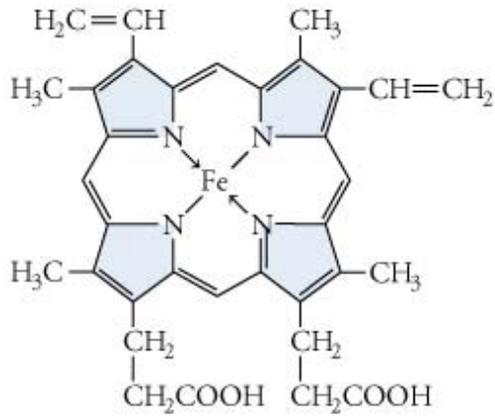
Gli elementi del blocco d (ed f) sono eccellenti acidi di Lewis, cioè sono capaci di accettare coppie di elettroni per formare un particolare tipo di legame covalente polare, detto legame di coordinazione o legame dativo.

I composti risultanti (adotti di Lewis) sono detti **composti di coordinazione** o **complessi metallici** hanno la caratteristica che il metallo sotto forma di ione può formare un numero di legami superiore al numero dei suoi elettroni di valenza dato che in realtà questi non vengono coinvolti dal legame. Infatti, nei composti di coordinazione il legame si forma tra lo ione metallico che mette a disposizione orbitali vuoti e molecole o ioni (detti **ligandi**) che fungono da basi di Lewis fornendo il doppietto elettronico:

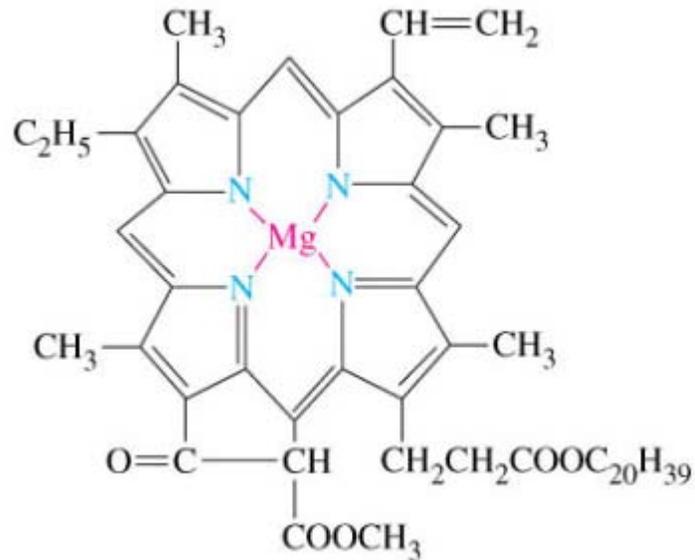


I complessi metallici possiedono importanti proprietà chimico-fisiche che li rendono molto importanti in ambito biologico (emoglobina, clorofilla, metalloenzimi,...).

Gruppo porfirinico dell'emoglobina...



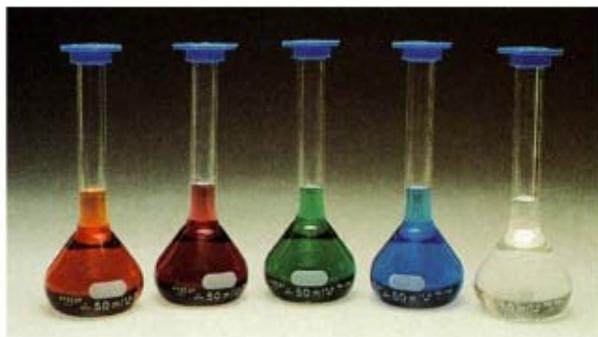
...e della clorofilla



I composti di coordinazione possono essere specie neutre o ioniche.

Il numero di legami tra lo ione metallico centrale ed i ligandi è detto numero di coordinazione ed è una caratteristica dello ione metallico.

Altre importanti caratteristiche dei complessi sono il loro colore e le loro proprietà magnetiche.

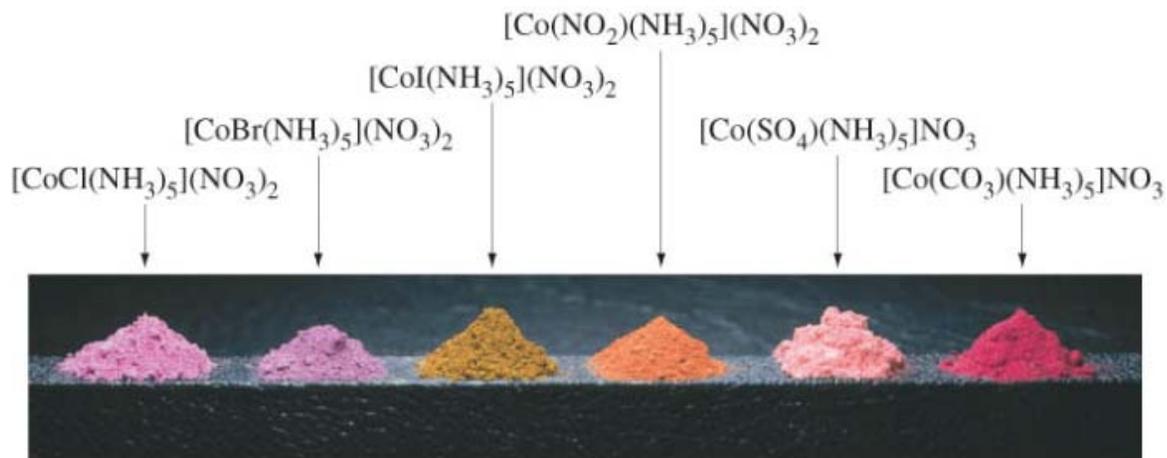


Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}



Diversi complessi di Ni^{2+}

Soluzioni concentrate di ioni metallici idrati.

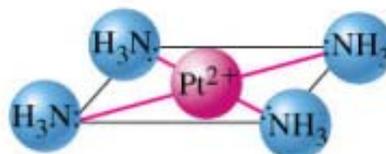


I ligandi tendono a disporsi intorno allo ione metallico in modo da minimizzare la loro repulsione.

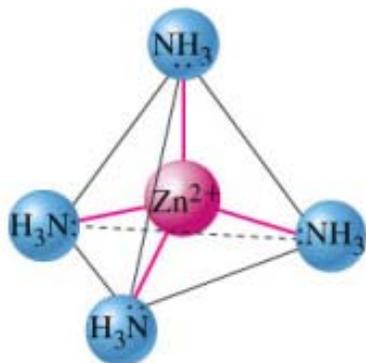
Così la struttura tridimensionale dei complessi è funzione del numero di coordinazione:



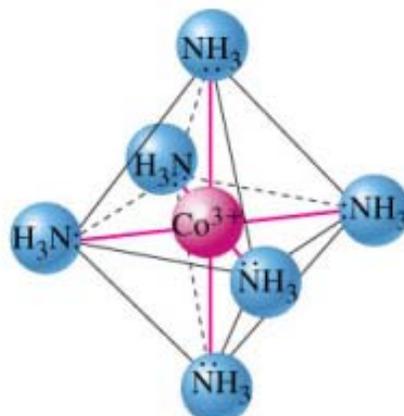
Lineare



Planare quadrato



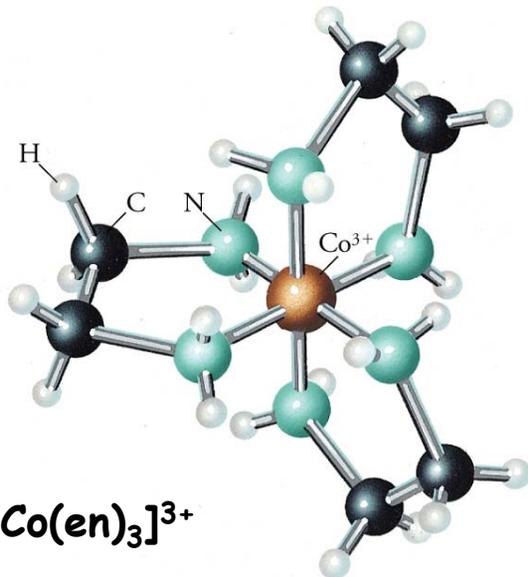
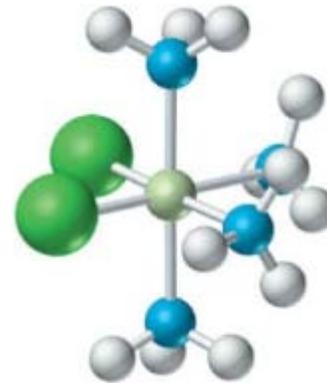
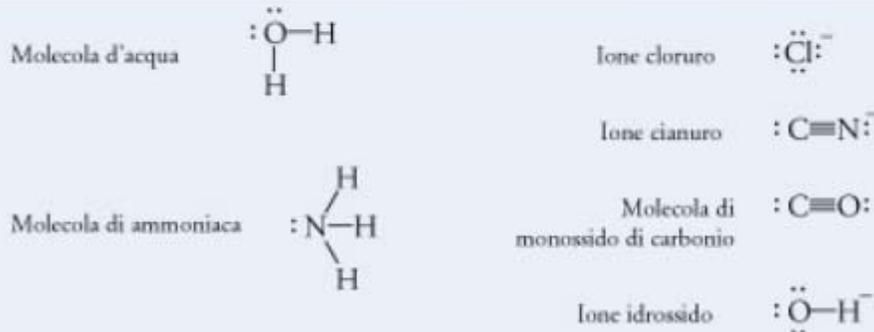
Tetraedrico



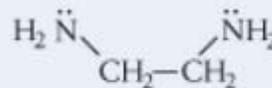
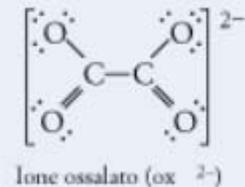
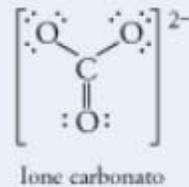
Ottaedrico

Ci sono ligandi che possiedono più di un atomo donatore nella stessa molecola. Sono detti **chelanti** mentre il termine di **chelato** si riferisce ai composti di coordinazione che si formano tra uno ione metallico ed un chelante.

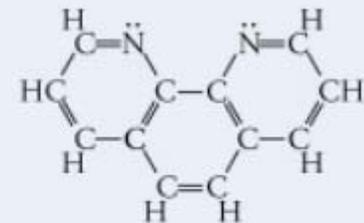
Leganti monodentati



Leganti bidentati

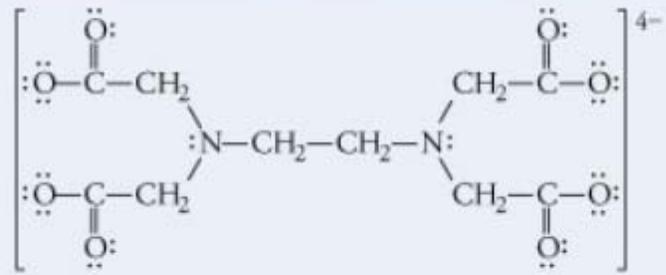


Etilendiammina (en)

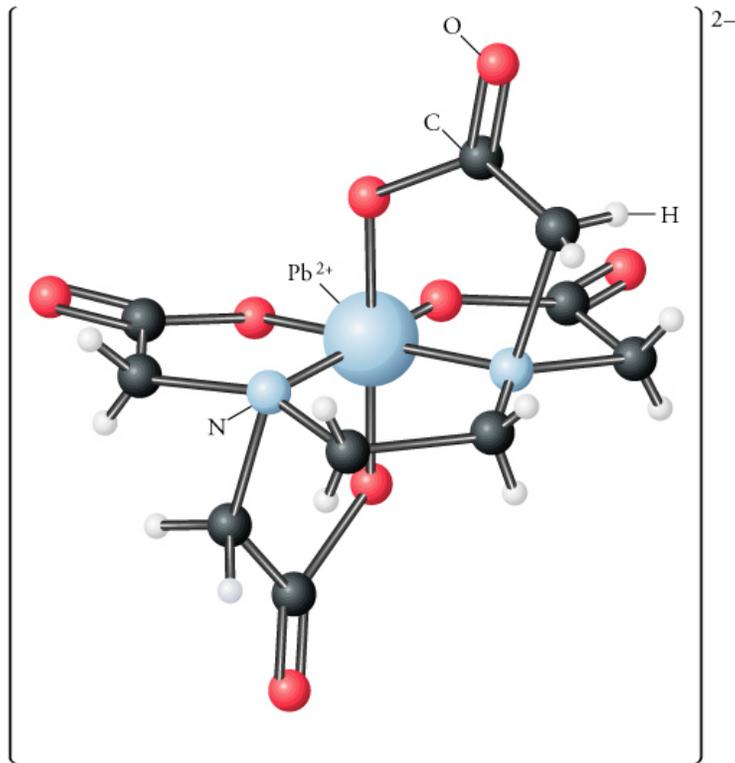


Orto-fenantrolina (fen)

Legante esadentato



EDTA⁴⁻, ione etilendiamminotracetato



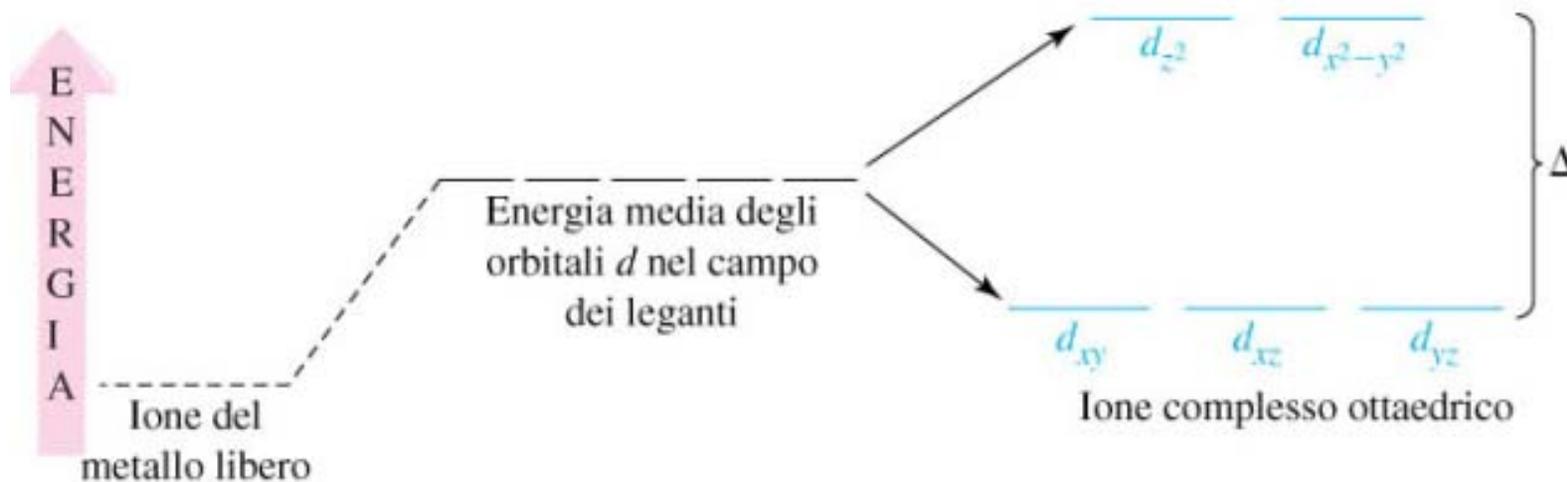
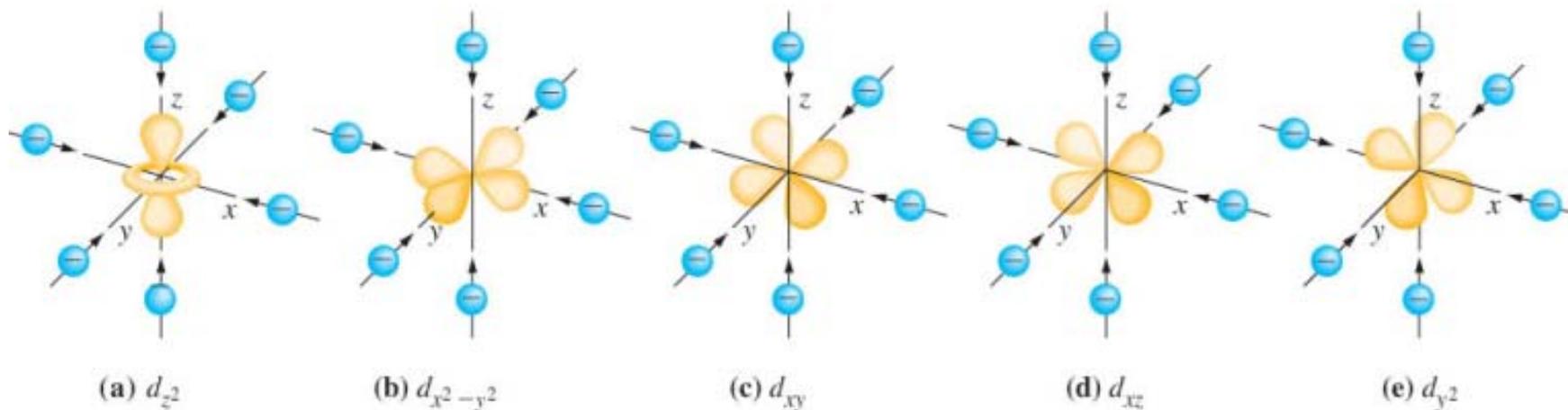
Per poter spiegare fenomeni quali il colore e le proprietà magnetiche dei complessi metallici è stata avanzata una teoria, detta del **campo cristallino**, per descrivere il legame covalente nei complessi. Questa teoria è stata raffinata e completata con la **teoria del campo dei ligandi**.

Secondo questa teoria, ogni ligando viene rappresentato come una carica negativa puntiforme.

La struttura elettronica del complesso è perciò definita sulla base delle interazioni elettrostatiche tra le cariche dei ligandi e gli elettroni di valenza dello ione metallico centrale negli orbitali d.

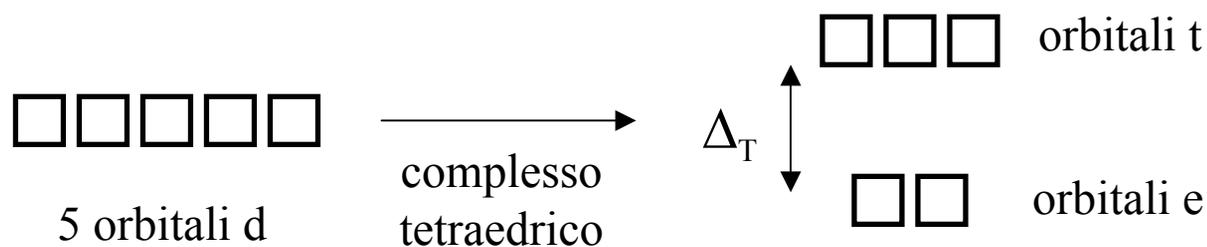
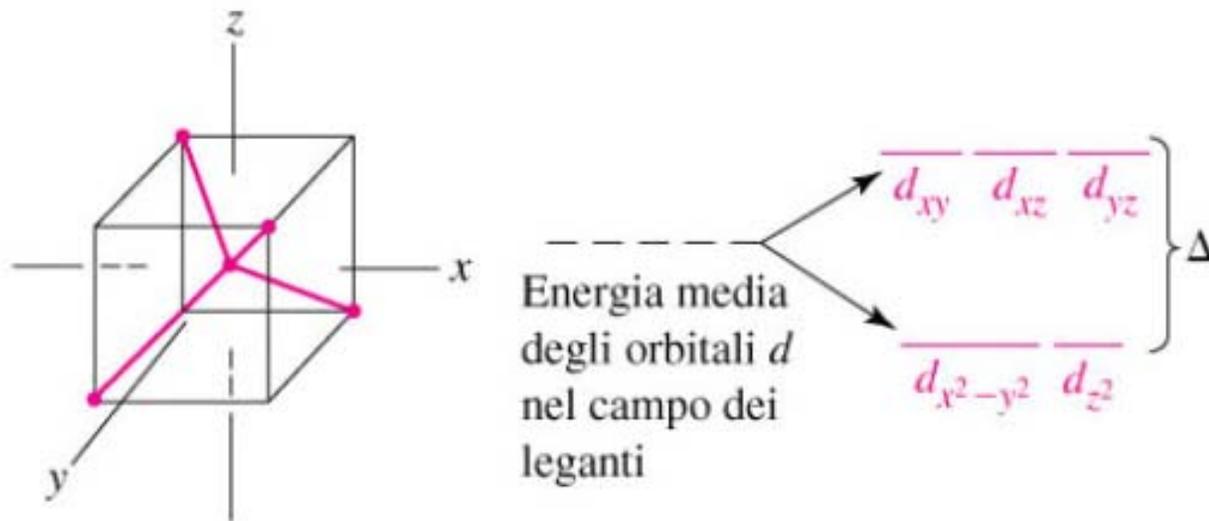
Per esempio in una struttura ottaedrica (coordinazione 6) i 6 atomi donatori interagiscono diversamente con i 5 orbitali d dello ione metallico. In particolare 2 orbitali d dello ione metallico (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) hanno i loro lobi rivolti verso i vertici dell'ottaedro per cui le loro energie sono più elevate rispetto a quella degli altri 3 orbitali d (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}).

Interazione ligando-metallo in un complesso ottaedrico.



La separazione di energia tra i due gruppi di orbitali, Δ_0 , è detta separazione del campo dei leganti.

Interazione ligando-metallo in un complesso tetraedrico.



Gli elettroni dello ione metallico contenuti negli orbitali d vengono quindi distribuiti negli orbitali t ed e secondo le usuali regole di Hund e Pauli.

Es: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: lo ione Ti^{3+} ha una configurazione $3d^1$. Quindi nel complesso ottaedrico avrà una configurazione t^1



Il fenomeno del colore deriva proprio dall'assorbimento da parte del complesso metallico di una radiazione elettromagnetica visibile che determina il passaggio dell'elettrone dall'orbitale t a quello e.

Ciò significa che l'energia di tale radiazione dovrà essere uguale a Δ_0 .

A parità di ione metallico, il valore di Δ_0 dipende dal tipo di ligando e su questa base i ligandi vengono suddivisi in deboli e forti a seconda dell'entità del valore di Δ_0 che inducono.

Questo ordine definisce la **serie spettrochimica dei ligandi** che consente di prevedere a grandi linee il colore e le proprietà magnetiche dei complessi dello stesso ione metallico.

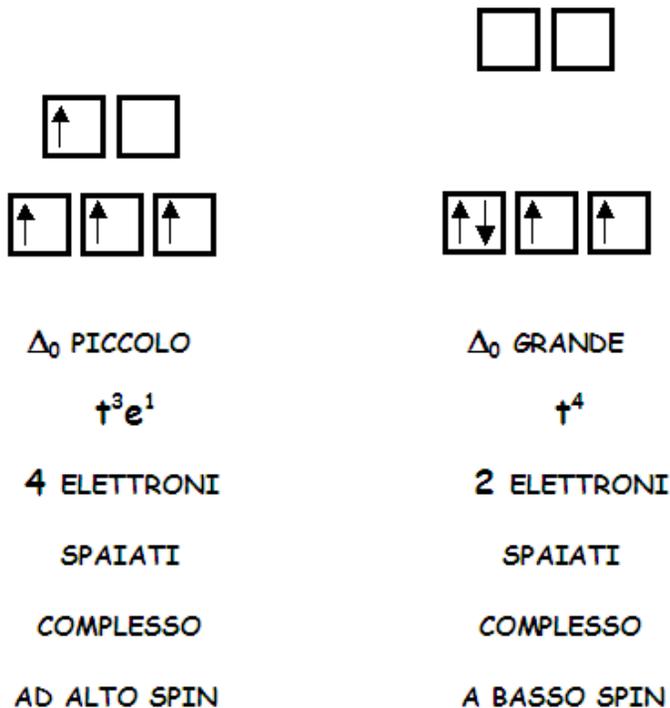
Ligandi forti: CN^- , CO , NO_2^- , NH_3

Ligandi deboli: alogenuri X^-

Per quello che riguarda il paramagnetismo dei complessi e cioè il numero di elettroni spaiati presenti, si tratta di valutare l'entità di Δ_0 (per i complessi ottaedrici) ed il numero di elettroni dello ione metallico che devono essere sistemati nei 5 orbitali.

Per gli ioni con configurazione d^1 (Ti^{3+}), d^2 (Ti^{2+} , V^{3+}) e d^3 (V^{2+} , Cr^{3+}) non ci sono altre possibilità che riempire gli orbitali t.

Per gli ioni a configurazione d^4 (Mn^{3+}) si possono verificare due diverse situazioni:



Quindi la serie spettrochimica, influenzando il valore di Δ_0 , influenza le proprietà magnetiche del complesso.

Questo effetto è ancora presente negli ioni d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+}), d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+}) e d^7 (Co^{2+}), mentre per gli ioni metallici d^8 (Ni^{2+}), d^9 (Cu^{2+}) e d^{10} (Zn^{2+} , Cu^+) esiste nuovamente una sola configurazione possibile.